



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**APLICAÇÃO DE BIOMASSA NA REDUÇÃO DO TEOR DE  
ÓLEOS E GRAXAS PRESENTES EM EFLUENTES AQUOSOS**

**HEVELIN TABATA BONI**

**FLORIANÓPOLIS  
2012**



Hevelin Tabata Boni

Aplicação de Biomassa na Redução do Teor de Óleos e Graxas  
Presentes em Efluentes Aquosos

Dissertação submetida ao Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia  
Química do Centro Tecnológico da  
Universidade Federal de Santa  
Catarina para a obtenção do grau de  
Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto  
Ulson de Souza.

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>.Dr<sup>a</sup>. Selene  
Maria de Arruda Guelli Ulson de  
Souza.

Florianópolis  
2012

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através  
do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Boni, Hevelin Tabata

Aplicação de Biomassa na Redução do Teor de Óleos e Graxas  
Presentes em Efluentes Aquosos [dissertação] / Hevelin Tabata Boni;  
orientadora, Antônio Augusto Ulson de Souza; co-orientadora, Selene Maria  
de Arruda Guelli Ulson de Souza. - Florianópolis, SC, 2012.

121 p. ; 21cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro  
Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Petróleo. 3. Bagaço Cana-de-Açúcar. 4.  
Adsorção. 5. Óleos e Graxas. I. Ulson de Souza, Antônio Augusto . II. de  
Arruda Guelli Ulson de Souza, Selene Maria . III. Universidade Federal de  
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.  
IV. Título.

# **Aplicação de biomassa na redução do teor de óleos e graxas presentes em efluentes aquosos**

Por

**Hevelin Tabata Boni**

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza  
**orientador**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza  
**co-orientadora**

---

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto  
**coordenador**

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Agenor Furigo Jr.

---

Prof. Dr. Adriano da Silva

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Hérica Aparecida Magosso

**Florianópolis, 24 de maio de 2012**



*A Deus por me conduzir nesta  
caminhada acadêmica com seu amor,  
proporcionando-me a força  
necessária para sempre buscar essa  
vontade de aprender.*

*Aos meus pais, Dirlei e Valdecir, e ao  
meu irmão Lucas, por todo o incentivo  
e palavras de carinho nos momentos  
difíceis e por todos os sorrisos e  
alegrias em cada etapa vencida.  
Obrigada por me fazer confiar  
sempre!*





## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus orientadores, o professor Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza e Professora Dra. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, pela oportunidade, orientação, confiança e atenção em mim depositada. Serei eternamente grata!

A Elaine Takeshita e Heloísa Brandão, duas pessoas que tiveram grande contribuição neste trabalho. Muito Obrigada pela disponibilidade das horas de conversas e “trocas de idéias”. Foram sempre de enorme valia.

Ao João Renato de Mendonça Strelau, pelo conhecimento técnico repassado e pelas opiniões dadas. Ao Thiago Medeiros Bonetti pelo auxílio nos momentos de aprendizado, mesmo a km de distância, sempre foi muito prestativo.

Ao professor Gustavo Micke pela sua disposição em auxiliar no desenvolvimento do trabalho. À equipe dos laboratórios LATESC, LABINC e LMPT pelo suprimento dos equipamentos e pelas análises químicas concedidas, sem qualquer dispêndio.

Aos bolsistas de iniciação científica Bruno Paes Baumgarten, Elaine Fabre e Emílio Neis, pela ajuda na coleta dos dados experimentais e pela vontade e disposição de sempre ajudar.

Ao Instituto Brasileiro do Petróleo e ao Programa de Formação de Recursos Humanos da ANP, através do PRH-09/MECPETRO, pela bolsa e recursos financeiros para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSC, pela oportunidade concedida.

A todos os colegas do grupo LABSIN/LABMASSA pela companhia, amizade, sorrisos e pelo auxílio sempre que necessário.

Aos amigos, Adriana Scotti e Igor Coelho. Pessoas sempre presentes nas horas de desânimo e noites de trabalho no laboratório. Obrigada pelo apoio. Serão sempre especiais!

E a todos que, embora não citados, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.



“Aplicar-se em grandes invenções, iniciando pelos mínimos detalhes, não é uma tarefa para mentes comuns; descobrir que maravilhas se escondem em coisas triviais e infantis é um trabalho para talentos super-humanos.”

(Galileu Galilei)



## RESUMO

Quando correntes oleosas entram em contato com o meio ambiente prejudicam e influenciam tanto a fauna e a flora, quanto à população no entorno dos lugares contaminados. A procura por tratamentos eficientes, de baixo custo, que demandem pouca energia e provenientes de fontes renováveis fazem com que os bioadsorventes ocupem um lugar de destaque na redução dos contaminantes oleosos. Neste trabalho, utilizou-se o bagaço da cana-de-açúcar como bioadsorvente alternativo no tratamento de águas contaminadas com óleos. O efluente sintético foi simulado através de uma dispersão de água destilada e decahidronaftaleno, com concentração inicial de  $8900 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . O óleo residual, após os experimentos de adsorção, foi quantificado por cromatografia gasosa. A biomassa foi caracterizada pelas análises de umidade, FTIR, MEV, CHNS e análise superficial. Os experimentos foram desenvolvidos em processo batelada, com agitação de 120 rpm, sendo avaliado o tempo de equilíbrio do processo adsorptivo, bem como a influência dos parâmetros pH, temperatura e tamanho das partículas do bioadsorvente. O processo de adsorção resultou na remoção de 80% de óleo em apenas 5 min de contato entre a dispersão e a biomassa. Os parâmetros que influenciaram significativamente a remoção do hidrocarboneto pelo bagaço-de-cana foram a temperatura e o tamanho de partícula do material. Para as condições testadas, o maior desempenho foi obtido a  $25^{\circ}\text{C}$ . O melhor ajuste para a Isoterma de Adsorção foi obtido com o modelo de Langmuir-Freundlich, fornecendo uma capacidade máxima de adsorção de 6,65 g de hidrocarboneto/g de biomassa. Os ensaios mostraram grande potencial do bagaço da cana-de-açúcar ser utilizado como bioadsorvente na redução do teor de óleos e graxas em efluentes aquosos, apresentando-se como uma alternativa sustentável a dois grandes problemas ambientais: o resíduo sólido gerado pelo processo de cultivo e industrialização da cana-de-açúcar e a contaminação de fontes aquosas pela indústria do petróleo e petroquímica.

**Palavras-chave:** Petróleo, Biomassa, Adsorção, Óleos e Graxas, Bagaço Cana-de-Açúcar.



## ABSTRACT

When oily streams come in contact with the environment, they affect and influence the fauna and flora, as the population surrounding the contaminated places. The search for effective treatments that are low cost, require little energy and are from renewable resources, turn the biosorbents a prominent material in the oily contamination reduction. In this work, we have studied the bagasse from sugarcane as an alternative bioadsorbent in the treatment to oils and greases contaminated waters. The synthetic effluent was simulated by a distilled water and decahydronaphthalene dispersion, with initial concentration of  $8900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . The residual oil, after adsorption experiments, was determined by gas chromatography. The biomass was characterized by moisture analysis, FTIR, SEM, CHNS and surface analysis. The experiments were carried out in batch process with agitation of 120 rpm, evaluating the equilibrium time of adsorptive process, as well as the influence of some parameters such as pH, temperature and the particle bioadsorbent size. The adsorption process resulted in removal of 80% of oil in only 5 minutes of contact between the dispersion and biomass. The parameters that significantly influenced the removal of hydrocarbon by bagasse were the temperature and particle size of the bioadsorbent. For the conditions tested, the best performance was obtained at  $25^{\circ}\text{C}$ . The best fit for the adsorption isotherm was obtained with Langmuir-Freundlich model, providing a maximum adsorption capacity of  $6.65 \text{ g hydrocarbon/g biomass}$ . The experiments showed the great potential of the sugarcane bagasse to be used as bioadsorbent in reducing the oil and grease levels in aqueous effluents, presenting itself as a sustainable alternative to two environmental problems: the solid waste deriving from the cultivation and industrialization of sugarcane and the aqueous sources contamination coming from oil and petrochemical industry.

**Keywords:** Oil, biomass, adsorption, oils and greases, sugarcane bagasse.





## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Isotermas de Adsorção classificadas por Brunauer et al. (1940).....	47
Figura 2 - Componentes Básicos de um Cromatógrafo a Gás.....	52
Figura 3 - Bagaço da cana-de-açúcar antes da preparação para ser utilizado como bioadsorvente.....	56
Figura 4 - Moinho de facas e peneira utilizada para moagem do bagaço da.....	57
Figura 5 - Procedimento realizado para amostragem através do método das divisões sucessivas.....	58
Figura 6 - Prensa hidráulica e FTIR .....	60
Figura 7 - Fluxograma da metodologia adotada para os ensaios adsorptivos. ....	63
Figura 8 – Micro- seringa de 10 µL. ....	64
Figura 9 - Cromatógrafo gasoso GC- 17 A e injetor automático AOC-5000.....	65
Figura 10 - Diluições realizadas para uma amostra (ensaio), após extração líquido-líquido, para posterior injeção no cromatógrafo gasoso. ....	66
Figura 11 - Cromatograma obtido com a injeção de uma solução padrão de DHN, THN e Hexano. ....	67
Figura 12 - Planejamento realizado para avaliação da exatidão e precisão da metodologia proposta .....	69
Figura 13 - Bagaço da cana-de-açúcar: (a) Fração de 600 µm, (b) fração de.....	77
Figura 14 - Frações de estudo do Bagaço da cana-de-açúcar. ....	77
Figura 15 - Espectro de infravermelho obtido para os dois tamanhos de partículas: 600 e 710 µm. ....	79
Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura do bagaço da cana-de-açúcar. Partícula de 600 µm antes da adsorção. (a) ampliação de 250 x, (b) ampliação de 100 x, (c) ampliação de 500 x, (d) ampliação de 100 x. ....	82
Figura 17 – Microscopia eletrônica de varredura do bagaço da cana-de-açúcar. Partícula de 600 µm após adsorção. (a) ampliação de 700 x, (b) e (c) ampliação de 250 x. ....	83
Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura do bagaço da cana-de-açúcar. Partícula de 710 µm antes da adsorção. (a) e (b) ampliação de 100 x, (c) e (d) ampliação de 250 x.....	84

Figura 19 - Microscopia eletrônica de varredura do bagaço da cana-de-açúcar. Partícula de 710 µm após a adsorção. (a) ampliação de 100 x, (b) ampliação de 250 x, (c) ampliação de 100 x, (d) ampliação de 250 x. .	85
Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura do bagaço da cana-de-açúcar obtida por Silva et al (2007). Magnificação de 2000x. (a) Partícula “in natura”. (b) Partícula após 60 min de contato com a dispersão água/hidrocarbonetos. ....	86
Figura 21 - Curva de calibração para determinação do óleo residual na água. ....	90
Figura 22 - Precisão instrumental obtida na injeção da curva de calibração. ....	91
Figura 23 - Cinética de adsorção: concentração residual na água <i>versus</i> tempo. ....	95
Figura 24 - Cinética de adsorção: porcentagem de remoção <i>versus</i> tempo. ....	96
Figura 25 - Influência do pH no processo de adsorção. Avaliação à temperatura de 25°C, utilizando 0,5 g de bagaço, 120 rpm de rotação e concentração inicial de óleos e graxas de 8900 ppm. ....	98
Figura 26 – Avaliação da influência da temperatura no processo de adsorção. Ensaio realizado com 0,5 g de biomassa, 120 rpm de agitação, pH 6 e concentração inicial de óleo na água de 8900 ppm. ....	100
Figura 27 - Influência da granulometria do bioadsorvente na adsorção de óleos e graxas. Ensaio realizado a 25°C, pH 6, 120 rpm de agitação, concentração inicial de óleo de 8900 ppm e 0,5 g de bagaço de cana. ....	104
Figura 28 - Isoterma de adsorção experimental. ....	107
Figura 29 - Isoterma de adsorção experimental e modelos. ....	108

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química de um petróleo típico.....	31
Tabela 2 - Diferenças características entre a adsorção física e química.....	40
Tabela 3 - Propriedades químicas do decahidronaftaleno.....	62
Tabela 4 - Resultado da análise granulométrica realizada para o bagaço da cana-de-açúcar moído.....	75
Tabela 5 - Principais grupos químicos encontrados na composição do bagaço da cana-de-açúcar de acordo com a análise de infravermelho realizada.....	79
Tabela 6 - Composição elementar média do bagaço da cana-de-açúcar obtido por diferentes autores.....	80
Tabela 7 - Composição elementar média do bagaço da cana-de-açúcar utilizado.....	81
Tabela 8 - Recuperações alcançadas para cada concentração avaliada com a aplicação do método analítico.....	92
Tabela 9 - Coeficientes angulares e lineares das três curvas de calibração elaboradas.....	93
Tabela 10- Resultados obtidos com a variação do pH no processo de adsorção.....	98
Tabela 11 - Análise ANOVA referente à avaliação da influência do pH sobre a capacidade de adsorção.....	99
Tabela 12 - Resultados obtidos com a variação da temperatura no processo de adsorção.....	101
Tabela 13 - Avaliação da influência da temperatura sobre a capacidade de adsorção através da análise ANOVA.....	101
Tabela 14 - Teste de Tukey para um nível de significância de 5%.....	102
Tabela 15 - Resultados obtidos com a variação da granulometria do bagaço da cana no processo de adsorção.....	104
Tabela 16 - Avaliação da influência da granulometria do bioadsorvente no processo de adsorção, utilizando análise estatística ANOVA.....	105
Tabela 17 - Teste de Tukey para um nível de significância de 5%.....	105
Tabela 18 - Correlação da massa de bioadsorvente utilizado e os resultados obtidos com o desenvolvimento da isoterma de adsorção..	107
Tabela 19 - Parâmetros de equilíbrio para os quatro modelos utilizados.....	109



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$C_e$	concentração do soluto (hidrocarboneto) na fase líquida	$[M \cdot L^{-3}]$
$C_i$	concentração inicial da dispersão oleosa	$[M \cdot L^{-3}]$
$C_f$	concentração final da dispersão oleosa	$[M \cdot L^{-3}]$
CV	coeficiente de variação	-
CVDHM	Coeficiente de variação da área de decahidronaftaleno	-
CVIS	Coeficiente de variação da relação entre a área de decahidronaftaleno e a área do tetrahidronaftaleno	-
DHN	decahidronaftaleno	-
Recup	Recuperação	-
F	parâmetro da isoterma de Radke-Prausnitz	adim.
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier	-
$K_L$	constante de equilíbrio de Langmuir	$[L^3 \cdot M^{-1}]$
$K_F$	constante de Freundlich	$[M \cdot M^{-1} \cdot L^{3(1/nF)} \cdot M^{-1/nF}]$
$K_{LF}$	constante de equilíbrio de Langmuir - Freundlich	$[L^{3(1/nLF)} \cdot M^{-1/nLF}]$
$K_{RP}$	constante de Radke-Prausnitz	$[L^3 \cdot M^{-1}]$
LD	limite de detecção	$[M \cdot L^{-3}]$
LQ	limite de quantificação	$[M \cdot L^{-3}]$
$M_{as}$	massa amostra antes da secagem	$[M]$
$m_{bioadsorvente}$	massa de bagaço adicionado junto à fase aquosa	$[M]$
MEV	microscopia eletrônica de varredura	-
$M_{ps}$	massa amostra após secagem	$[M]$
N	parâmetro da isoterma de Radke-Prausnitz	Adim
$n_F$	parâmetro da isoterma de Freundlich	Adim.
$n_{LF}$	expoente da isoterma de Langmuir - Freundlich	Adim.
PI	Padrão interno	
$q_e$	quantidade de soluto (hidrocarboneto) adsorvido no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente	$[M \cdot M^{-1}]$
$q_{ML}$	quantidade máxima de soluto (hidrocarboneto) adsorvido pelo modelo de Langmuir	$[M \cdot M^{-1}]$

$q_{MLF}$	quantidade máxima de soluto (hidrocarboneto) adsorvido pelo modelo de Langmuir- Freundlich	$[M.M^{-1}]$
$R^2$	coeficiente de correlação	-
THN	tetrahidronaftaleno	-
$V_r$	valor de referência ou valor real da concentração da amostra analisada	-
$V_d$	valor determinado pela injeção da amostra	-
$V_{dis}$	Volume dispersão	$[L^3]$

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>27</b>
1.1 OBJETIVOS .....	28
1.1.1 Objetivo Geral .....	28
1.1.2 Objetivos Específicos .....	28
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>31</b>
2.1 PETRÓLEO .....	31
2.2 DEFINIÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS .....	32
2.3 FONTES GERADORAS DE POLUIÇÕES DE ÓLEOS E GRAXAS .....	33
2.4 IMPACTO AMBIENTAL.....	34
2.5 LEGISLAÇÃO .....	36
2.6 TRATAMENTOS UTILIZADOS PARA REDUÇÃO DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS.....	38
2.7 PROCESSO DE ADSORÇÃO .....	39
2.7.1 Bioadsorção .....	42
2.7.2 Adsorventes .....	43
2.7.2.1 Cana-de-Açúcar .....	44
2.7.3 Cinética de Adsorção .....	45
2.7.4 Isotermas de Adsorção .....	46
2.7.4.1 Isoterma de Langmuir .....	48
2.7.4.2 Isoterma de Freundlich .....	49
2.7.4.3 Isoterma de Langmuir-Freundlich .....	49
2.7.4.4 Isoterma de Radke-Prausnitz .....	50
2.8 METODOLOGIA PARA QUANTIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS – CROMATOGRAFIA GASOSA.....	50
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>55</b>
3.1 ADSORVENTE.....	55
3.1.1 Preparação Adsorvente .....	55
3.1.1.1 Separação e Lavagem .....	55
3.1.1.2 Secagem.....	56
3.1.1.3 Moagem .....	56
3.1.2 Amostragem.....	57
3.1.3 Análise Granulométrica .....	58
3.1.4 Caracterização do Adsorvente .....	59

3.1.4.1 Umidade.....	59
3.1.4.2 Análise Elementar (CHNS).....	59
3.1.4.3 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ...	60
3.1.4.4 Análise de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho.	60
3.1.4.5 Determinação Área Superficial .....	61
<b>3.2 DISPERSÃO OLEOSA: EFLUENTE SINTÉTICO .....</b>	<b>53</b>
<b>3.3 METODOLOGIA ADOTADA PARA OS ENSAIOS DE ADSORÇÃO E PARA A QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS PRESENTE NO EFLUENTE SINTÉTICO .....</b>	<b>62</b>
3.3.1 Cromatógrafo Gasoso .....	64
3.3.2 Validação da Metodologia .....	67
3.3.2.1 Linearidade .....	67
3.3.2.2 Exatidão e Precisão .....	68
3.3.2.3 Limite de Quantificação (LQ) e Limite de Detecção (LD) ..	70
<b>3.4 ENSAIOS ADSORTIVOS .....</b>	<b>70</b>
3.4.1 Cinética de Adsorção .....	70
3.4.2 Influência dos Parâmetros Experimentais .....	70
3.4.2.1 pH .....	71
3.4.2.2 Temperatura .....	71
3.4.2.3 Granulometria .....	72
3.4.3 Isoterma de Adsorção.....	72
<b>3.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA .....</b>	<b>72</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>75</b>
<b>4.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA .....</b>	<b>75</b>
<b>4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....</b>	<b>77</b>
4.2.1 Análise de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR) .....	77
4.2.2 Análise Elementar (CHNS).....	80
4.2.3 Umidade.....	81
4.2.4 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	81
4.2.5 Determinação Área Superficial .....	87
<b>4.3 METODOLOGIA ADOTADA PARA OS ENSAIOS DE ADSORÇÃO E PARA A QUANTIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS NO EFLUENTE SINTÉTICO .....</b>	<b>88</b>
4.3.1 Validação Metodologia .....	88
4.3.1.1 Linearidade .....	89
4.3.1.2 Exatidão e Precisão .....	92
4.3.1.3 Limite de Quantificação (LQ) e Limite de Detecção (LD) ..	93



<i>4.4 ENSAIOS ADSORTIVOS</i> .....	94
4.4.1 Cinética de Adsorção .....	94
4.4.2 Influência dos Parâmetros Experimentais .....	96
4.4.2.1 pH .....	97
4.4.2.2 Temperatura .....	99
4.4.2.3 Granulometria .....	103
4.4.3. Isoterma de Adsorção .....	106
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	<b>111</b>
<i>5.1 SUGESTÕES FUTURAS</i> .....	<i>112</i>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>113</b>



# 1 INTRODUÇÃO

Vivemos a era do petróleo, onde dificilmente encontramos um ambiente, um produto ou um bem que não contenha seus derivados ou que não seja produzido direta ou indiretamente a partir deste óleo.

O caminho do petróleo, desde sua exploração, transporte, refino e distribuição dos seus derivados envolvem riscos de acidentes, vazamentos e contaminações, que, ao entrar em contato com o ambiente causam grandes passivos econômicos, sociais e principalmente ambientais.

Por apresentarem baixa solubilidade e densidade, quando descartados nos recursos hídricos, estes compostos formam um filme insolúvel na superfície, prejudicando a aeração e iluminação dos cursos d' água. São compostos de difícil biodegradação, estáveis à luz e ao calor onde uma pequena quantidade de óleo gera a inutilização de grandes volumes de água. Sua elevada toxicidade é prejudicial tanto ao ecossistema quanto ao ser humano. Além disso, causam um aspecto desfavorável e forte odor, exercendo grande influência nas atividades econômicas e turísticas da região onde estão sendo destinados.

A preocupação com a poluição hídrica causada pelo teor de óleos e graxas abrange todos os níveis da cadeia produtiva. Porém, a indústria do petróleo tem intensificado sua atenção nos últimos anos em processos de tratamentos adequados, não somente pela legislação, mas por possuir maior interesse em atuar no desenvolvimento sustentável, pois dessa forma, aumenta sua produtividade e agrega maior valor no seu produto final.

Muitas organizações assumiram atualmente a política de não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento e disposição final ambientalmente adequada dos resíduos por elas gerados. Por isso, valorizam e buscam alternativas que auxiliem o tratamento correto de seus rejeitos de uma forma econômica e que, além de atenderem à legislação, reduzam ou até eliminem toda a contaminação de hidrocarbonetos para um possível reuso da água na própria indústria

Várias técnicas são utilizadas no tratamento de águas contaminadas com óleos e graxas, porém a adsorção vem ocupando um lugar de destaque na redução dos contaminantes oleosos.

A adsorção é a operação que utiliza um material sólido, adsorvente, para reter moléculas em sua superfície, adsorbato. Quando o adsorvente é proveniente de fontes renováveis, derivado da vida vegetal ou animal, recebe o nome de bioadsorção.

A motivação deste trabalho foi abordar um processo para tratar a contaminação de fontes aquosas por hidrocarbonetos provenientes do petróleo, utilizando um resíduo sólido gerado por outro processo industrial, transformando um rejeito em um produto de alto valor agregado e fornecendo um tratamento de baixo custo como alternativa para redução do teor de óleos e graxas.

Vários bioadsorventes para o tratamento de águas contendo óleos são apresentados na literatura, dentre os quais, se pode citar o casulo do bicho da seda (MORIWAKI et al., 2009), cinza de casca de arroz (VLAEV et al., 2011), palha de cevada (IBRAHIM et al., 2010), serragem (CAMBIELLA et al., 2006), fibra de coco, esponja natural (ANNUNCIADO et al., 2005), lã de ovelha (RAJAKOVIC-OGNJANOVIC et al., 2008), sabugo de milho (SANTOS et al., 2007), entre outros.

Dentre os bioadsorventes utilizados, novas perspectivas surgem para o bagaço da cana-de-açúcar, o qual é subproduto da indústria sucroalcooleira e apresenta-se como a biomassa resultante de um dos principais produtos agrícolas do Brasil, a cana-de-açúcar.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência do bagaço da cana-de-açúcar como bioadsorvente na redução do teor de óleos e graxas em efluentes aquosos.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

Para a consolidação do objetivo geral, os seguintes objetivos específicos são propostos:

- Selecionar e preparar a biomassa derivada da cana-de-açúcar, bioadsorvente, para o tratamento de águas contaminadas com óleos;
- Caracterizar o material através da análise de umidade, espectroscopia de absorção no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, análise elementar e superficial;
- Determinar e validar uma metodologia que seja adequada para quantificação do teor de óleos e graxas em água;

- Avaliar o tempo de equilíbrio do processo adsorptivo;
- Avaliar a influência de parâmetros como pH, Temperatura e tamanho da partícula de bagaço da cana-de-açúcar no processo de adsorção;
- Determinar a isoterma de adsorção nas melhores condições obtidas pelos ensaios experimentais e assim, prever a capacidade de adsorção de hidrocarbonetos pelo adsorvente proposto.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 PETRÓLEO

Este composto é conhecido desde épocas remotas sendo utilizado por algumas civilizações para diversos fins. A palavra petróleo é originada do latim *Petra* (pedra) e *Oleum* (óleo). Outros nomes eram dados ao petróleo como: betume, asfalto, alcatrão, azeite, nafta, lama, resina, óleo de rocha, bálsamo da terra, múmia, breia, piche de trindade, etc. (NEIVA, 1986).

O Petróleo é um produto natural oriundo da decomposição da matéria orgânica submetida à ação de bactérias, em processos aeróbios e anaeróbios que, em contato com altas pressões e baixas temperaturas, formam o petróleo. As reações de transformação acontecem nas superfícies das rochas em presença de água e outros compostos inorgânicos. Durante esses processos, o petróleo, que está disperso, acumula-se por migração em reservatórios que formam os poços petrolíferos (BAPTISTA et al, 2008).

De forma geral, o petróleo é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e de cor variando entre o negro e o castanho escuro (CEPETRO, 2012). É uma mistura complexa de hidrocarbonetos com quantidades relativamente pequenas de compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e metálicos (THOMAS, 2001). No óleo cru, encontram-se desde os mais simples hidrocarbonetos, como o metano, até os mais complexos, onde os átomos de carbono podem estar conectados por simples, duplas ou triplas ligações e apresentarem estrutura linear ou ramificada, cíclica, alifática ou aromática.

A composição química referente aos hidrocarbonetos encontrados em um petróleo típico pode ser visualizada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química de um petróleo típico

Alcanos Normais	14 %
Alcanos Ramificados	16%
Alcanos Cíclicos (naftênicos)	30%
Aromáticos	30%
Resinas e Asfaltenos	10%

Fonte: THOMAS (2001).

Devido a diferentes condições de formação, os óleos provenientes de diversas regiões apresentam características distintas, tanto físicas

como químicas (BAPTISTA et al., 2008). Porém, de acordo com Barcza (2012), qualquer petróleo formado contém os mesmos hidrocarbonetos, mas em quantidades diferentes. A quantidade relativa de cada classe do hidrocarboneto presente é muito variável entre os diversos tipos de petróleo, fornecendo assim, óleos com distintas características entre si.

## 2.2 DEFINIÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS

De acordo com a NBR 14063 (ABNT, 1998) óleos e graxas é o termo utilizado para caracterizar grupos de substâncias de origem mineral, que incluem gorduras, graxas, ácidos, graxas livres, óleos minerais e outros materiais graxos, determinados em ensaios padronizados. Já a Lei 9.966, que dispõe sobre a contaminação causada por componentes oleosos (BRASIL, 2000), caracteriza o termo óleo como sendo qualquer forma de hidrocarboneto (petróleo e seus derivados), incluindo óleo cru, óleo combustível, borra, resíduos de petróleo e produtos refinados. Uma definição mais simplificada é apresentada pelo *Standard Methods* (APHA et al., 1995), onde óleos e graxas são definidos como qualquer material recuperado como uma substância solúvel em um solvente, composto principalmente por material graxo a partir de fontes animais e vegetais e de hidrocarbonetos provindos do petróleo.

Neste trabalho, será dada ênfase à poluição ocasionada por óleos e graxas provindos dos hidrocarbonetos derivados do petróleo, os quais, ao entrar em contato com correntes aquosas, podem ser encontrados na forma livre ou emulsionada.

O Óleo Livre é aquele que não está misturado com a água apresentando uma camada visível na superfície desta. Segundo a NBR 14063 (ABNT, 1998) é o óleo com tamanho de gotículas na faixa de 10 a 2000  $\mu\text{m}$ , que ascende rapidamente à superfície da água passado um pequeno tempo de repouso.

O óleo emulsionado é a mistura de óleo e água com tamanhos de gotículas menores ou iguais a 10  $\mu\text{m}$ , cuja separação não se faz facilmente (ABNT, 1998).

Em condições de equilíbrio, o óleo puro é imiscível na água pura, e não ocorre a formação de emulsões, ficando apenas óleo livre em suspensão na água. Para que exista uma emulsão são necessárias duas condições: deve haver uma dispersão mecânica do óleo na água, com a introdução de minúsculas gotículas de uma fase no interior da outra ou o meio deve conter algum agente químico que seja capaz de estabilizar essas gotículas de uma fase no interior da outra fase, impedindo a sua



coalescência (união e crescimento das gotículas de óleo voltando a formar fases distintas).

A dispersão mecânica da mistura óleo-água pode ocorrer de diferentes maneiras como, por exemplo, pela turbulência causada pela passagem da água oleosa através de bombas e tubulações, pelo atrito da mistura junto a peças mecânicas, pela presença de agitadores mecânicos, por borbulhamento de ar, entre outras.

Na prática, a presença de óleo emulsionado é muito comum, e pode-se dizer que uma água oleosa contém sempre óleo emulsionado, sendo o óleo livre a parcela de óleo que se encontra em excesso (ENGENHO NOVO, 2012).

De forma a impedir a formação de emulsões, a NBR 14063 (ABNT, 1998) recomenda evitar o movimento turbulento do efluente industrial tal como os causados por bombas e desniveis, garantindo o movimento laminar da água residual.

Nos mares e rios a emulsão do óleo na água pode acontecer devido à agitação constante do corpo hídrico ocasionada pelas ondas, nas regiões de encontro entre duas ou mais correntes naturais, entre outros fatores.

## 2.3 FONTES GERADORAS DE POLUIÇÕES DE ÓLEOS E GRAXAS

O petróleo faz parte de diversos produtos do nosso dia-a-dia. Além dos combustíveis, ele também está presente em fertilizantes, plásticos, tintas, borracha e muitos outros produtos (PETROBRÁS, 2012), apresentando-se como matéria prima indispensável para o desenvolvimento de muitos processos da vida contemporânea.

Uma das conseqüências da descoberta e intensificação do uso do petróleo foi a contaminação do ambiente por hidrocarbonetos. Porém, a sociedade atual é extremamente dependente deste óleo para seu desenvolvimento e, apesar dos sérios impactos causados, sua alta viabilidade econômica faz com que continue sendo explorado (BAPTISTA et al., 2008).

Existem diversas fontes de contaminação do ecossistema por hidrocarbonetos provenientes do petróleo, podendo ser naturais ou decorrentes das atividades humanas.

As várias operações que englobam o petróleo, desde a exploração, exploração, transporte, refino e distribuição, geram grandes volumes de efluentes e envolvem riscos de acidentes e vazamentos que, em contato com o meio ambiente, causam passivos em larga escala.

As atividades de exploração e exploração geram efluentes variados, sendo que a maior parte do volume a ser tratado corresponde à água produzida (água extraída juntamente com o petróleo).

Os processos de transporte do óleo cru contribuem com uma quantidade significativa de hidrocarbonetos liberados para o ambiente. Pelo fato dos campos petrolíferos não serem localizados, necessariamente, próximos dos terminais e refinarias de óleo e gás, é necessário o transporte da produção através de embarcações ou tubulações, conhecidas por oleodutos e gasodutos (CEPETRO, 2012). Muitos acidentes já aconteceram nesta etapa do processo, como se pode destacar o *Exxon Valdez* em 1989, *Prestige* em 2002 (BAPTISTA et al., 2008) e *Rena* em 2011.

Após a exploração e transporte, o petróleo segue para refino. No refino do óleo cru, os hidrocarbonetos podem entrar em contato com o meio ambiente a partir de vazamentos ou descargas dos equipamentos de refrigeração, em águas residuárias devido a manipulação da matéria-prima, no tratamento de subprodutos do petróleo, nas perdas durante a abertura ou fechamento de equipamentos e válvulas, em esgotamentos ou pontos de transbordamento de tanques de armazenagem e reatores, em “paradas” da planta industrial e inclusive, na água da chuva e nas águas resultantes da lavagem de áreas e equipamentos do processo.

Ainda, os produtos derivados do petróleo podem contaminar o ambiente na distribuição destes para outras refinarias de segunda ou terceira geração ou então, no transporte até os postos de vendas a consumidores finais.

O não monitoramento e controle destas contaminações causam impactos financeiros e ambientais que denigrem a imagem da exploração do petróleo perante a sociedade. Por isso o compromisso com o ambiente é um fator limitante para a sobrevivência das organizações na economia, sendo que a imagem negativa associada às empresas que degradam o meio ambiente é capaz de influenciar a opinião de boa parcela dos consumidores (MARIANO, 2001).

## 2.4 IMPACTO AMBIENTAL

Impacto ambiental é definido através da Resolução nº 001 do CONAMA de 1986 como qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetam a saúde, a segurança e o bem-estar da população,

as atividades sociais e econômicas, a biota, as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente e a qualidade dos recursos ambientais.

Os prejuízos que as águas residuárias causam ao meio ambiente dependem muito da sua composição química, da quantidade e da velocidade com que estas são lançadas ao meio e da capacidade deste em neutralizar os efeitos adversos causados pelos poluentes através das próprias características ambientais específicas (CASAS, 2004).

O destino do óleo nos meios aquáticos depende de fatores como ventos, temperatura, correntes marinhas, geologia e local (se são águas abertas ou baías). Geralmente, uma sequência previsível de eventos ocorre após o despejo ou derrame.

O filme de óleo após o contato com a água é disperso pelos ventos e correntes e os componentes com pontos de ebulição abaixo de 200°C se evaporam. Alguns dos componentes remanescentes são oxidados pela luz solar ou degradados por microorganismos. Os que são muito estáveis a estes fatores podem permanecer no ambiente aquático por muitos anos. Cerca de 24 horas após o evento, a água e o óleo formam uma emulsão (MARIANO, 2001).

Várias consequências podem surgir devido aos eventos supracitados e, de acordo com Mariano (2001), o impacto ambiental causado pelo contato dos componentes oleosos com o ambiente podem ser de caráter sanitário, ecológico, social ou econômico e englobam:

- Prejuízos ao abastecimento humano, tornando-se veículo de doenças;
- Prejuízos a outros usos da água, tais como: industrial, irrigação, pesca, recreação, entre outros;
- Agravamento dos problemas de escassez de água de boa qualidade (poucos volumes de óleo inutilizam centenas de volumes de água).
- Elevação do custo do tratamento da água, refletindo-se no preço a ser pago pela população;
- Influência nas atividades econômicas e turísticas das regiões onde estão sendo destinados, com a desvalorização de propriedades marginais e degradação da paisagem;
- Prejuízos aos peixes e a outros organismos aquáticos ocasionando desequilíbrios ecológicos;
- Impactos sobre a qualidade de vida da população;
- Redução da quantidade de luz solar disponível, devido à formação de um filme de óleo, prejudicando a fotossíntese;

- A toxicidade de certas frações do petróleo pode provocar a morte de certos organismos, dependendo do tipo de óleo e da quantidade presente no meio aquático;
- Aderência do óleo sobre os corpos dos animais, causando prejuízos à sua saúde ou, até mesmo, a morte;
- Prejuízos à saúde humana, uma vez que os hidrocarbonetos são considerados tóxicos e, além do olfato, podem entrar em contato com as pessoas devido à ingestão dos frutos do mar contaminados.

Como se pode perceber o impacto ambiental causado pela contaminação de óleos e graxas nos recursos hídricos são imensuráveis. Estes prejuízos podem ser minimizados com uma boa gestão operacional e a utilização das boas práticas de fabricação dos processos de geração, produção e distribuição do petróleo.

Além disso, a adoção de medidas adequadas para contenção de vazamentos e para o tratamento de efluentes, fazem com que os teores de óleos presentes na água sejam absorvidos pelo próprio ambiente, mantendo o equilíbrio entre todo o ecossistema.

## 2.5 LEGISLAÇÃO

O órgão que estabelece a legislação brasileira relacionada com o meio ambiente é o CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Várias resoluções, leis e normas existem para equilibrar a atividade humana e o ecossistema, buscando sempre um crescimento sustentável e, portanto, ponderando o desenvolvimento econômico, social e ambiental.

Quando se refere aos efluentes industriais, a legislação nacional segue a Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências.

Essa resolução estabelece que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis (CONAMA, 2005).

Ao relacionar o teor de óleos e graxas, o CONAMA (2005) estabelece, para o efluente ser liberado nos corpos hídricos, um limite de

concentração máxima correspondente a  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  quando o óleo é de origem mineral e de  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  quando de origem vegetal ou animal.

Vigora ainda, uma Lei Federal conhecida como Lei do Óleo, nº 9.966 (BRASIL, 2000), que dispõe sobre a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional e dá outras providências.

Essa Lei define e classifica as águas que estão sob alcance nacional, assim como os termos utilizados na indústria do óleo. Também define os sistemas de prevenção, controle e combate à poluição gerada pelas descargas de óleo, englobando desde as plataformas, transporte e refino do petróleo. Ainda estabelece as infrações, sanções e multas pelo descumprimento da legislação.

Além da legislação existente para os corpos hídricos, efluentes e descargas de compostos tóxicos, existem leis que regulamentam a disposição dos resíduos sólidos gerados pelos processos industriais, as quais estão cada vez mais rigorosas e exigentes.

Um exemplo é o Decreto nº 7.404 de 23 de dezembro de 2010 (BRASIL, 2010), o qual regulamenta a Política Nacional de Resíduos Sólidos, estabelece a Logística Reversa e a Responsabilidade Compartilhada.

A Logística Reversa é o instrumento de desenvolvimento econômico e social caracterizado pelo conjunto de ações, procedimentos e meios destinados a viabilizar a coleta e a restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial, para reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada (BRASIL, 2010).

Já a responsabilidade compartilhada, estabelece, segundo o Decreto 7.404 (BRASIL, 2010), que os fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes, consumidores e titulares dos serviços públicos de limpeza urbana e de manejo de resíduos sólidos são responsáveis pelo ciclo de vida dos produtos, observando, na gestão e gerenciamento de resíduos sólidos, a seguinte ordem de prioridade: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos.

De forma geral, a indústria do petróleo está em crescente preocupação com o ambiente, não só pela legislação regente, mas pelos grandes prejuízos causados a todo o ecossistema. Atualmente, mais atenções estão voltadas ao desenvolvimento sustentável e entende-se que a melhoria na relação da indústria com o meio ambiente é capaz de

otimizar a produtividade, implicando benefícios diretos para a empresa, o processo industrial e o produto (FIESP, 2012).

## 2.6 TRATAMENTOS UTILIZADOS PARA REDUÇÃO DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS

Quando se pensa em separar o óleo presente em uma água oleosa é importante lembrar que não basta retirar apenas o óleo livre, uma vez que também é indispensável a remoção do óleo que está emulsionado no meio.

A separação do óleo livre é geralmente realizada pelos processos físicos, onde os mais utilizados são a sedimentação, flotação e centrifugação. Para a quebra das emulsões e a remoção do óleo que fica disperso, processos químicos e de coalescência são utilizados. Os processos químicos de desemulsificação, incluem, entre outros, o uso de processos de acidificação e coagulação. O processo de acidificação normalmente é mais efetivo que o de coagulação, entretanto, é muito mais caro e o efluente final deve ser neutralizado após a separação. A coagulação pode ser realizada adicionando sais de alumínio ou ferro ao tratamento do efluente industrial (ABNT, 1998).

Os processos citados anteriormente são utilizados no tratamento de águas residuárias de processos industriais. Quando se fala em acidentes ambientais ocasionados com óleo, ações mais rápidas e de fácil aplicação são utilizadas. Neste âmbito, pode-se citar a utilização de dispersantes químicos, a queima do óleo ou a utilização de materiais que podem facilitar a remoção manual, como rodos, pás e skimmers (equipamentos utilizados para a sucção do óleo).

Uma tecnologia que tem sido amplamente estudada, desenvolvida e utilizada para o tratamento do óleo é a adsorção, a qual pode ser utilizada para remoção de óleos e graxas tanto em efluentes industriais quanto em acidentes ambientais.

A adsorção exibe elevada eficiência, não utiliza outros produtos químicos para remoção do composto poluidor e muitas vezes, apresenta baixo custo de investimento e manutenção para a adequação da água produzida. Os adsorventes são materiais eficientes para a redução do óleo liberado tanto no solo quanto na água e podem ser utilizados na forma de cinturões, almofadas ou apenas em sua forma particulada quando aplicado a acidentes e vazamentos ambientais e em colunas ou “pellets” para o tratamento do efluente aquoso industrial.

## 2.7 PROCESSO DE ADSORÇÃO

Os sólidos apresentam a propriedade de reter moléculas em sua superfície. Esta propriedade pode ser bastante acentuada no caso de materiais porosos ou finamente divididos

A adsorção, segundo Foust (1982), é o termo que se aplica à transferência de um soluto, presente em um gás ou líquido, para uma superfície sólida, onde ele fica retido devido a interações com as partículas constitutivas do material. A força motriz para acontecer essa transferência de uma fase para outra é a diferença de concentração do composto no seio do líquido e no material sólido.

Várias são as aplicações da adsorção. Segundo Ruthven (1984) algumas das aplicações específicas incluem a desidratação de líquidos orgânicos, descoloração e remoção de peróxidos de óleos vegetais, de gorduras e óleos animais, além da descoloração de xaropes de açúcar, remoção de contaminantes sulfurosos, fenólicos e hidrocarbonetos de efluentes aquosos, purificação de várias soluções aquosas de ácidos, álcalis, glicóis, sais, gelatina, vinagre, sucos de fruta, pectinas, gliceróis e álcoois, remoção de rejeitos de proteínas, anilina, benzeno, fenol e cânfora da água, entre outros.

Embora a adsorção, como um processo de purificação, já venha sendo utilizada desde os primórdios de sua descoberta, a adsorção como uma operação unitária para a separação de componentes presentes em grandes quantidades é relativamente recente, iniciando por volta de 1970 e sendo impulsionada pela indústria petroquímica (RUTHVEN, 1984).

No processo de adsorção o composto a ser adsorvido chama-se adsorbato e o sólido poroso que retém o soluto de interesse é conhecido por adsorvente.

Existem dois tipos de adsorção: um primeiro tipo, de natureza física, envolve forças intermoleculares relativamente fracas, ao nível de forças de Van der Waals (atração como a de moléculas no estado líquido). Interações mais fortes, a nível energético de reações químicas entre a molécula de adsorbato e a superfície do adsorvente, são identificados como adsorção química (RUTHVEN, 1984).

Na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada). O soluto adsorvido não se dissolve no sólido, mas permanece na superfície ou nos poros deste. O processo de adsorção é muitas vezes reversível, de modo que a modificação da pressão ou da temperatura pode provocar a fácil remoção do composto adsorvido (FOUST, 1982).

As características básicas entre a adsorção química e física, assim como a comparação entre os dois tipos, podem ser visualizadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Diferenças características entre a adsorção física e química.

<i>Adsorção Física (Fisissorção)</i>	<i>Adsorção Química (Quimissorção)</i>
Baixo Calor de Adsorção (2 a 3 vezes menor que o calor latente de vaporização)	Alto Calor de Adsorção (2 a 3 vezes maior que o calor latente de vaporização)
Não específica	Alto grau de especificidade
Mono ou Multicamada.	Somente monocamada
Sem dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação das espécies adsorvidas.
Acontece a baixas temperaturas.	Possível sobre um amplo intervalo de temperatura
Equilíbrio atingido rapidamente e é reversível	Acontece de forma lenta e é irreversível.
Não há transferência de elétrons.	Transferência de elétrons levando a formação da ligação entre o adsorbato e o adsorvente.

Fonte: RUTHVEN (1984).

Vários fatores afetam a adsorção, tais como a estrutura e área superficial do sólido, a natureza do adsorvente e do adsorbato, a solubilidade do soluto, o pH do meio e a temperatura.

A solubilidade do soluto impede a atração para a superfície do adsorvente. Grupos polares têm uma alta afinidade com a água e isto geralmente diminui a adsorção a partir de soluções aquosas (VASQUES, 2008).

Em geral, a temperatura é inversamente proporcional à capacidade de adsorção, na qual altas temperaturas diminuem a quantidade de soluto adsorvido, caracterizando o processo de adsorção como sendo exotérmico. Segundo Cooney (1999) o aumento da temperatura aumenta a energia vibracional da molécula adsorvida,



possibilitando, consequentemente, a dessorção desta da superfície do material.

O pH do meio influencia a capacidade de adsorção principalmente quando o composto a ser removido é ionizável. A carga positiva ou negativa do adsorvente é proporcional ao pH da solução. Um índice conveniente que revela a propensão da superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, é o valor de pH requerido para que a carga elétrica líquida da superfície seja zero. Este valor é chamado ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ). Valores de pH inferiores ao ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ) indicam que a carga superficial é positiva e portanto a adsorção de ânions é favorecida. Para valores de pH superiores ao ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ) a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (AL-DEGS, 2000).

Além da natureza do sólido influenciar nas cargas superficiais do adsorvente, também podem definir a afinidade deste com o adsorbato. Adsorventes polares, conhecidos como hidrofílicos, possuem afinidade com substâncias polares como a água e os álcoois. Adsorventes não-polares, hidrofóbicos, possuem maior afinidade com hidrocarbonetos e óleos.

A estrutura do sólido é particularmente essencial, pois afeta a seletividade do adsorvente. Duas características do sólido são importantes e influenciam conjuntamente na adsorção: área superficial e o tamanho dos poros.

Quando se discute as propriedades superficiais de sólidos com grande superfície específica é conveniente distinguir entre superfície interna e externa. De acordo com Gregg e Sing (1967) a superfície externa pode ser tomada como aquela que inclui todas as proeminências e todas as rachaduras que são mais largas que profundas. Já a superfície interna compreende as paredes de todas as rachaduras, poros e cavidades as quais são mais profundas que largas.

Normalmente imagina-se que a quantidade de adsorbato que pode ser adsorvida é diretamente proporcional à área superficial interna, o que nem sempre é verdadeiro. Deve-se ter em mente que a medida da área superficial é normalmente obtida através da quantidade de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) que pode ser adsorvida. O  $\text{N}_2$  é uma molécula pequena e por isso, quando o processo visa à adsorção de uma molécula maior, grande parte desta área superficial interna torna-se inacessível (COONEY, 1999).

A propriedade que determina a acessibilidade da molécula de adsorbato para a superfície interna de adsorção é o tamanho do poro, o qual, segundo Gomes (2009) pode agir como agente controlador no processo de adsorção, permitindo que partículas de diâmetros menores

penetrem no interior do sólido, excluindo aquelas com diâmetro superior.

Pode-se classificar os poros do material de acordo com seu tamanho. Pela definição da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), o microporo tem menos de 20 Å (2,0 nm), um mesoporo tem de 20 a 500 Å e um macroporo é maior que 500 Å (50 nm) (CURBELO, 2002).

Nos microporos é onde ocorre intensamente a adsorção. Todas as moléculas estão adsorvidas, pois nunca escapam do campo de força da superfície sólida, nem mesmo quando estão localizadas no centro do poro. Já nos meso e macroporos, a molécula no centro do poro não sofre a ação desse campo de força; logo há duas fases no adsorvente, aquela adsorvida na sua superfície, e uma outra fase fluida no interior do poro (LUZ, 2009).

### **2.7.1 Bioadsorção**

Bioadsorção é o termo utilizado para denominar o tratamento de correntes aquosas empregando como adsorvente biomassas encontradas na natureza ou então provenientes de algum processo industrial.

Alguns autores definem biomassa como qualquer material derivado da vida vegetal e que seja renovável em um período de tempo inferior a 100 anos. Do ponto de vista energético, biomassa seria todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizado para produção de energia, como por exemplo, a madeira, detritos animais e resíduos orgânicos, os resíduos agrícolas como a casca de arroz, a serragem e o bagaço da cana-de-açúcar (CENBIO, 2012).

A bioadsorção utiliza materiais abundantes na natureza, de baixo custo de aquisição, com alta lipofilidade e que não necessitam de regeneração após o uso, podendo ser utilizados para a produção de energia após o tratamento do efluente no processo industrial.

É uma alternativa que se destaca na redução do teor de óleos e graxas, pois é uma operação de baixo custo, que demanda pouca energia para o tratamento de águas e utiliza, muitas vezes, materiais que se apresentam como um resíduo na indústria e são vistos como um problema, transformando-o em um produto de alto valor agregado e fornecendo um destino sustentável ao rejeito sólido industrial.

## 2.7.2 Adsorventes

É muito importante a escolha dos adsorventes. Os sólidos devem ter características de pequena queda de pressão e boa resistência mecânica para suportar o manuseio. Além disso, os adsorventes são seletivos quanto à capacidade de adsorverem solutos específicos. Por isso, a natureza do sólido deve ser cuidadosamente ponderada para que se tenha a segurança de um desempenho satisfatório (FOUST, 1982).

Segundo Gomide (1988) para que um adsorvente seja comercialmente importante, ele deve reunir uma série de características favoráveis de eficiência, seletividade, resistência mecânica, perda de carga, custo, aglomeração, inércia química, densidade e área interfacial.

Vários materiais são utilizados como adsorventes. Pode-se citar alguns comerciais como a sílica gel, alumina ativada, carvão ativado, aluminossilicatos, zeólitas, carvão de ossos, terra *fuller*, bentonita e bauxita (RUTHVEN, 1984 e FOUST, 1982).

Já como bioadsorventes, as várias pesquisas nesta área apresentam materiais como o mesocarpo de coco, serragem, casca do pinheiro, quitosana, turfa, palha de milho, cana-de-açúcar, entre outros.

Pasila (2004) avaliou a remoção de óleo lubrificante e óleo combustível presente em água utilizando capim amarelo como bioadsorvente. Capacidade de adsorção de até 4 g de hidrocarboneto por g de capim amarelo foram obtidas. Menor capacidade de adsorção foi obtida por Ibrahim et al. (2010) ao estudar a adsorção de óleo de canola pela palha de cevada. A adsorção máxima obtida foi de 0,576 g de óleo/g de palha.

Santos et al. (2007) estudaram o desempenho de diversas biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. Como biomassa, avaliou o sabugo de milho, serragem da madeira, o mesocarpo de coco e o bagaço da cana-de-açúcar. Para simular o efluente contaminado com produtos orgânicos, utilizou a gasolina comercial tipo C. A biomassa que apresentou a maior capacidade de adsorção foi o mesocarpo de coco seguido do bagaço da cana-de-açúcar, em torno de 8,28 e 7,92 g de hidrocarboneto por g de material, respectivamente. A capacidade de adsorção do sabugo de milho e da serragem da madeira foram praticamente equivalentes, apresentando remoção em torno de 5,76 g de hidrocarbonetos por g de adsorvente. Além disso, os autores estudaram a adsorção da gasolina utilizando um pré-tratamento ácido com HCl em todos os adsorventes. O pré-tratamento dos adsorventes não resultou em diferenças significativas na

capacidade de adsorção da gasolina pelas biomassas, obtendo retenções muito próximas daquelas utilizando os materiais em sua forma natural.

Morais (2005) estudou a adsorção de hexano, heptano e iso-octano utilizando mesocarpo de coco e o bagaço da cana-de-açúcar como adsorvente. Os resultados mostraram que o bagaço da cana-de-açúcar apresenta melhores desempenhos frente ao mesocarpo de coco quando submetido à adsorção da mistura dos três componentes. Valores máximos de adsorção de 3,87g de hidrocarboneto por g de bioadsorvente foram obtidos utilizando o mesocarpo de coco e uma retenção máxima de 7,65 g de hidrocarboneto por g de bagaço de cana foi alcançada quando o colocou em contato com a água oleosa.

Brandão et al. (2010) obteve adsorção em torno de 7g de gasolina/g de adsorvente quando avaliou a remoção de hidrocarbonetos de petróleo a partir de soluções aquosas utilizando o bagaço da cana-de-açúcar como adsorvente.

#### 2.7.2.1 Cana-de-Açúcar

A Cana de açúcar é uma planta que pertence ao gênero *Saccharum* L. proveniente do sul e sudeste asiático. Os muçulmanos foram os primeiros a introduzi-la em áreas onde não era cultivada. No continente Europeu foi inicialmente plantada na Espanha e posteriormente levada para as Américas durante a expansão marítima, onde foi cultivada em países como Brasil, Cuba, México, Peru, Equador, Colômbia e Venezuela (WIKIPÉDIA, 2012).

Introduzida no período colonial, a cana-de-açúcar se transformou em uma das principais culturas da economia brasileira. O Brasil não é apenas o maior produtor de cana, é também o primeiro do mundo na produção de açúcar e etanol e conquista, cada vez mais, o mercado externo com o uso do biocombustível como alternativa energética.

Responsável por mais da metade do açúcar comercializado no mundo, o país deve alcançar taxa média de aumento da produção de 3,25%, até 2018/19, e colher 47,34 milhões de toneladas do produto. Para as exportações, o volume previsto para 2019 é de 32,6 milhões de toneladas (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2012).

Reconhecida mundialmente por sua sustentabilidade e eficiência produtiva, a cana-de-açúcar brasileira é hoje um dos principais expoentes da consolidação da chamada economia de baixo carbono, almejada sem restrição por todos os continentes. Ela tem o melhor índice de redução de emissões de gases de efeito estufa, responsáveis pelo aquecimento global e mudanças climáticas. A emissão dos gases

provenientes de todo seu ciclo de vida até a queima do etanol é até 84% inferior à gasolina. Na mesma comparação, a emissão do etanol de milho (EUA) é apenas 30% inferior à da gasolina e de álcool de beterraba (Europa), 40%.

Além disso, o cultivo da cana não apresenta impactos significativos sobre a agricultura. O Brasil utiliza apenas 1% de suas terras cultiváveis para a produção do etanol, destas, mais de 80% concentradas no sudeste brasileiro. E esse cultivo pode expandir ainda sobre uma extensa área de pastagens degradadas, sem concorrer com o plantio de alimentos. Vale ressaltar que o cultivo da cana não possui qualquer impacto sobre a floresta Amazônica. Além de apresentar condições climáticas inadequadas, a floresta amazônica está localizada a 2.500km de distância das regiões de plantio da cana. Não bastando, leis nacionais e regionais regulamentam o plantio e expansão das áreas dedicadas para cana-de-açúcar de forma a preservar o ecossistema existente.

Esses diferenciais fazem da cana-de-açúcar uma referência global entre as fontes renováveis existentes do mundo (BRASKEM, 2012).

Dois resíduos são gerados com o processamento industrial da cana-de-açúcar para a fabricação do açúcar e do etanol: o vinhoto e o bagaço. O Vinhoto é um líquido residual resultante da fermentação do caldo da cana-de-açúcar (MINISTÉRIO PÚBLICO DO ESTADO DE MINAS GERAIS, 2012). O bagaço é o resíduo fibroso resultante da moagem da cana, onde para cada tonelada de cana processada, gera-se 280 kg de bagaço.

O excedente de bagaço nas usinas brasileiras teve aumento significativo na década de noventa, com a redução de consumo de vapor, fruto da melhoria de eficiência nos processos produtivos, criando um mercado de comercialização desta biomassa para outras indústrias (CTC, 2012b).

Vários processos visam o reaproveitamento do bagaço da cana-de-açúcar, o qual é utilizado como matéria-prima para a indústria de papel e celulose, como fertilizante, como combustível e mais recentemente, como bioadsorvente de contaminantes orgânicos (BRANDÃO, 2006).

### **2.7.3 Cinética de Adsorção**

Ensaios cinéticos são importantes, pois definem o tempo para que seja alcançado o equilíbrio de adsorção e a velocidade com que acontece a remoção do contaminante em questão. Assim como, segundo

Schwanke (2003), a cinética de adsorção detalha as resistências oferecidas à transferência de massa na partícula do adsorvente desde a fase líquida externa até nas regiões microporosas do adsorvente.

Os efeitos de transferência de massa podem promover o aparecimento de três resistências: resistência do filme líquido externo que circunda a partícula, resistência difusional no mesoporo ou no macroporo do sólido e resistência no microporo dos cristais adsorventes ou micropartículas.

A transferência de massa pode ser controlada pela combinação de todas as resistências supracitadas, ou apenas por uma delas, dependendo das condições a que esteja submetido o sistema em estudo (MORAIS, 2005).

Na interpretação dos dados da velocidade de adsorção torna-se necessário conhecer o regime controlador, que pode ser determinado através de mudanças nas condições operacionais como, por exemplo, o tamanho da partícula ou o sistema de agitação (RUTHVEN, 1984).

Muitas vezes, a determinação da etapa de transferência de massa limitante pode ser uma tarefa difícil a ser realizada, pois a adsorção pode ser tão rápida (fisissorção) que se torna impossível o acompanhamento do processo de adsorção em pequenos tempos de contato do soluto com o adsorvente.

Syed et al. (2011) estudaram a adsorção de gasolina e óleo diesel utilizando nano-sílica como adsorvente, onde o tempo de equilíbrio foi alcançado em 5 min de contato entre a dispersão e o material. Já Pasila (2004) utilizou o capim amarelo para a remoção de óleo combustível e óleo lubrificante, alcançando o equilíbrio em 1000 min (16,66 h). Okiel et al. (2011) estudaram o tratamento de emulsões de óleo/água, utilizando efluente real, pela adsorção em carvão ativado e bentonita. O equilíbrio foi alcançado em 120 min.

Dessa forma, pode-se perceber que o tempo de equilíbrio depende de alguns fatores como as condições do processo, do adsorvente utilizado e do composto a ser removido, ocorrendo, geralmente, um aumento da remoção com o aumento do tempo de contato até o equilíbrio ser atingido.

#### **2.7.4 Isotermas de Adsorção**

Isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a quantidade de soluto adsorvido no material sólido ( $q_e$ ) e a concentração deste na fase fluida ( $C_e$ ), quando o adsorvente é submetido em contato com o adsorbato, a pressão e temperatura constantes.

A concentração do soluto no sólido é dada por unidade de massa do adsorvente ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  ou  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) e a concentração na fase fluida em equilíbrio é, geralmente, referida em  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

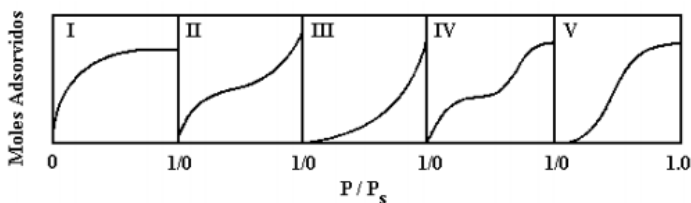
O estudo do equilíbrio fornece informações fundamentais para a seleção de um adsorvente satisfatório. Segundo Moraes (2005) as informações das isotermas de equilíbrio podem fornecer a estimativa da quantidade aproximada de adsorvente necessária para um dado processo e consequentemente, o tamanho do equipamento requerido para a operação de adsorção em condições de equilíbrio. Além disso, as isotermas de adsorção indicam como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida, uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido (VASQUES, 2008).

A relação mais simples é representada por uma isoterma linear onde a concentração de equilíbrio de um adsorvato, na fase sólida, aumenta linearmente com a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Esta isoterma é descrita por uma equação simples, o que permite simplificar os modelos de transferência de massa, obtendo soluções analíticas (VILAR, 2006).

A isoterma linear é muito útil para estimativa de entalpias de adsorção a baixas concentrações, entretanto, torna-se limitada para concentrações de fase fluida mais altas, pois a concentração no sólido subiria continuamente, não obedecendo a um comportamento real (SCHWANKE, 2003).

Para concentrações mais elevadas na fase adsorvida, Brunauer et al. (1940) apresentou uma classificação qualitativa das isotermas de adsorção física, como se pode observar na Figura 1.

Figura 1 - Isotermas de Adsorção classificadas por Brunauer et al. (1940)



A isoterma representada pelo tipo I é a mais comum. Sua configuração é característica de adsorventes microporosos devido ao tamanho dos poros do sólido, os quais não são muito maiores que o

diâmetro molecular do sorbato. Com estes adsorventes há um limite de saturação devido ao total preenchimento do poro por uma única molécula de adsorbato.

As isotermas dos tipos II e III resultam de adsorventes nos quais há uma extensa variação de tamanhos de poros. Esta variação permite ao adsorvente a capacitação de avançar, de forma contínua, de uma adsorção monocamada para multicamada, seguida de condensação capilar.

A formação de duas camadas superficiais adsorvidas é caracterizada pela isoterma do tipo IV, onde uma camada encontra-se sobre a superfície plana e a outra nas paredes de um poro cujo diâmetro é muito maior que o diâmetro molecular do sorbato. Caso os efeitos de atração intermolecular sejam grandes, ou seja, as atrações entre as moléculas adsorvidas são mais fortes que as interações sorbato-superfície, uma curva isotérmica do tipo V é observada (RUTHVEN, 1984 e SCHWANKE, 2003).

Existem diversos modelos matemáticos para representar as isotermas de adsorção e descrever os fenômenos que ocorrem na interface sólido/líquido, no processo de adsorção. Dentre eles, podemos citar Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz.

É preciso ter a percepção de que estas relações podem não refletir os pressupostos físico-químicos do processo de bioadsorção, os quais, na maioria dos casos, podem não ser bem entendidos. Em termos práticos, são modelos matemáticos do fenômeno que permitem descrever a relação entre as concentrações de equilíbrio na fase sólida e na fase líquida, observadas experimentalmente. Deste modo, o simples fato dos pontos experimentais serem ajustados pelo modelo não dá uma indicação segura sobre o mecanismo da bioadsorção (VILAR, 2006).

#### 2.7.4.1 Isoterma de Langmuir

O modelo proposto por Langmuir foi desenvolvido para reproduzir o comportamento de uma adsorção em monocamada sobre uma superfície. Langmuir assume a adsorção de moléculas sob um número fixo, bem definido e localizado de sítios, todos energeticamente equivalentes, com capacidade de adsorver apenas uma molécula de cada vez, e sem que esta interaja com as demais adsorvidas pelos sítios vizinhos, o que equivale a considerar o mesmo calor de adsorção para todos os centros ativos da superfície (SCHWANKE, 2003 e RUTHVEN, 1984).



A isoterma de Langmuir é uma isoterma de equilíbrio teórica e a capacidade de adsorção é então dada pela Equação 1 (RUTHVEN, 1984 e MYERS, 1999).

$$q_e = \frac{q_{ML} K_L C_e}{1 + (K_L C_e)} \quad (1)$$

Onde  $q_e$  representa a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio,  $q_{ML}$  representa a quantidade máxima de soluto adsorvido para a formação de uma monocamada completa,  $C_e$  a concentração do soluto na fase líquida no equilíbrio e  $K_L$  a constante de equilíbrio de Langmuir.

#### 2.7.4.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma isoterma de adsorção empírica para uma adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como para uma adsorção em multicamada.

A equação de Freundlich, citada por Myers (1999), é dada pela Equação 2:

$$q_e = K_F C_e^{(1/n_F)} \quad (2)$$

Onde  $K_F$  e  $n_F$  são constantes de Freundlich.

A desvantagem desta isoterma empírica é que ela não se reduz à Lei de Henry a concentrações próximas de zero e sua aplicabilidade é restrita a um intervalo de concentração limitado (FRITZ et al., 1981 *apud* LUZ, 2009).

#### 2.7.4.3 Isoterma de Langmuir-Freundlich

A equação de Langmuir-Freundlich, citada por Vilar (2006), também é uma relação empírica que resulta da combinação da equação de Langmuir com a equação de Freundlich, sendo representada pela Equação 3.

$$q_e = \frac{q_{MLF} K_{LF} C_e^{(1/n_{LF})}}{1 + (K_{LF} C_e^{(1/n_{LF})})} \quad (3)$$

Na Equação 3,  $K_{LF}$  representa a constante de equilíbrio de Langmuir-Freundlich,  $q_{MLF}$  a quantidade máxima de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente,  $n_{LF}$  parâmetro empírico adimensional.

No caso de  $n_{LF} = 1$ , a equação simplifica-se, tornando-se na equação de Langmuir.

#### 2.7.4.4 Isoterma de Radke-Prausnitz

Uma equação empírica com três parâmetros foi proposta por Radke e Prausnitz em 1972 para descrever os dados de equilíbrio em fase líquida para uma vasta gama de concentrações (LUZ, 2009).

A Equação 4, citada por Luz (2009) e Mollah e Robinson (1996), apresenta o modelo proposto.

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \left( \left( \frac{K_{RP}}{F} \right) C_e^{(1-N)} \right)} \quad (4)$$

Onde F,  $K_{RP}$  e N são constantes e  $N < 1$ .

## 2.8 METODOLOGIA PARA QUANTIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS – CROMATOLOGRAFIA GASOSA

Uma das questões chave para a indústria do óleo é a escolha do método adequado para determinar a concentração de óleos e graxas na água contaminada com estes hidrocarbonetos. Embora um grande número de métodos tenha sido publicado para a determinação de óleos e graxas, não há um consenso entre os pesquisadores, indústrias e agências de regulamentação sobre qual o método é mais adequado.

Na literatura são citadas diversas técnicas analíticas que podem ser utilizadas na determinação de óleos e graxas, como por exemplo, infravermelho, gravimetria, absorção molecular e cromatografia gasosa (EVANGELHO et.al., 2002).

Todas essas técnicas utilizam a extração líquido-líquido como parte fundamental para o desenvolvimento analítico, sendo que o desempenho do método dependerá da escolha correta do solvente extrator.

Vários solventes são utilizados para esta etapa da análise, dentre os quais podemos citar o n-hexano, éter de petróleo, triclorotrifluoretano (APHA, 1995) e tetracloreto de carbono (EVANGELHO et al, 2002). Porém, devido aos problemas ambientais associados aos solventes com clorofluorcarbonos, este está sendo substituído por uma mistura de n-hexano e metil-tert-butil éter (APHA, 1995).

Evangelho et al. (2002) realizaram a comparação de metodologias para avaliação do teor de óleos e graxas em água produzida, utilizando efluente sintético e real. Os autores avaliaram as técnicas de gravimetria, cromatografia gasosa, absorção molecular e infravermelho. As amostras foram avaliadas a partir da extração com n-hexano, para as primeiras três técnicas, e com n-hexano, S-316 e tetracloreto de carbono para a análise em infravermelho. As técnicas que mais se aproximaram do valor teórico adicionado nas amostras simuladas de óleo foram o infravermelho utilizando n-hexano e a cromatografia gasosa.

A Cromatografia é um método físico-químico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos em duas fases: uma fase fixa, de grande área superficial denominada fase estacionária, e a outra um fluido que percola através dela sendo, por isto, denominada fase móvel (LANÇAS, 1993).

Na cromatografia com fase gasosa, separa-se uma mistura em seus componentes fazendo-se mover um gás sobre o adsorvente estacionário. A cromatografia gasosa desenvolveu-se de tal modo que hoje é possível separar misturas complexas contendo até 200 compostos muito semelhantes, em amostras muito pequenas. Porém, a técnica apresenta algumas limitações como: materiais iônicos não podem ser separados por cromatografia a gás, os analitos precisam ser voláteis e os materiais não polares são tratados mais facilmente que os polares (VOGEL e MENDHAM, 2002).

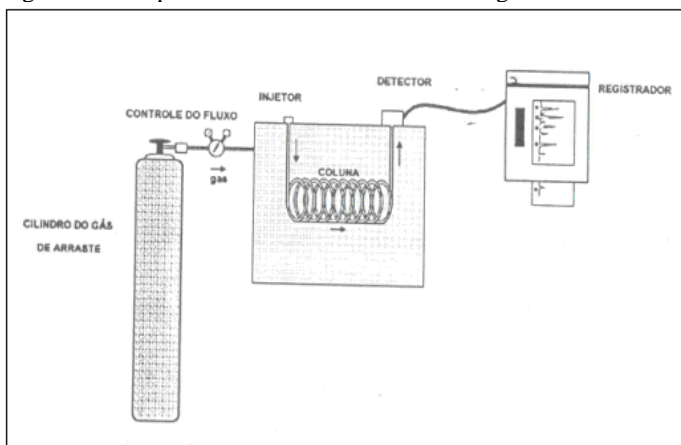
A fase estacionária encontra-se acondicionada dentro de uma coluna, através da qual o gás de arraste flui continuamente. As moléculas da amostra irão se distribuir ao equilibrar-se entre o gás de arraste e a fase estacionária, que pode ser sólida ou líquida. As espécies mais solúveis nesta fase permanecerão menos tempo no gás de arraste em movimento e como consequência, irão deslocar-se mais lentamente através da coluna.

A amostra é introduzida na coluna através de um injetor, onde o gás de arraste irá fluir e carregar a amostra. Conectando-se um detector à saída da coluna, constata-se a eficiência de separação através do

cromatograma registrado, o qual é impresso, geralmente de uma forma gaussiana, a partir do sinal elétrico proveniente do detector.

As unidades fundamentais de um sistema cromatográfico são: gás de arraste, injetor, coluna, controle de temperatura, detector e registrador. Um esquema dos componentes básicos de um cromatógrafo podem ser visualizados na Figura 2 (LANÇAS, 1993).

Figura 2 - Componentes Básicos de um Cromatógrafo a Gás



Fonte: LANÇAS (1993).

Esses componentes fazem com que exista uma variedade de cromatógrafos gasosos (CG) disponíveis, diferenciando-se nos gases de arraste, sistema de injeção, colunas e detectores utilizados.

É importante a escolha do gás de arraste de acordo com o detector utilizado. O gás deve ser inerte, barato e adequado ao detector utilizado. Utilizam-se como fase móvel gás Hélio (EUA), Hidrogênio ou Nitrogênio (América do Sul e Europa).

O sistema de injeção pode ser realizado utilizando-se seringas ou válvulas, porém a amostra deve ser injetada instantaneamente com o injetor aquecido a temperatura superior, de 20 a 30°C, a temperatura de ebulição do componente mais volátil e assim, garantir a rápida volatilização da amostra.

As colunas podem ser empacotadas ou capilares. Os tubos que suportam os recheios podem ser de cobre, vidro ou aço inoxidável. A detecção dos compostos pode ser feita utilizando detectores por condutividade térmica, ionização de chama, captura de elétrons, entre outros.

A obtenção dos picos ideais em cromatografia gasosa é altamente dependente da forma de introduzir-se a amostra na coluna (LANÇAS, 1993). A injeção deve ser realizada sempre da mesma forma, com o mesmo fluxo do gás de arraste, range de temperatura e pressão da coluna, taxa de aquecimento, velocidade de injeção e mesmo volume de amostra.

Podem-se utilizar diferentes métodos de quantificação, como padronização externa, padronização interna, superposição de matriz e adição de padrão para garantir que a amostra seja analisada independentemente de pequenas mudanças nas variáveis citadas anteriormente (RIBANI et al., 2004 e LANÇAS, 2004).

Neste trabalho, escolheu-se utilizar o método do padrão interno, o qual consiste em utilizar uma quantidade, cuidadosamente medida, de uma substância conhecida, chamada padrão interno. A mesma quantidade do padrão interno é utilizada para calibração e adicionada nas amostras contendo o componente cuja concentração deseja-se determinar. A razão entre área do pico do analito e a área do pico do padrão interno é utilizada como parâmetro analítico.

Segundo Lanças (2004), o padrão interno nunca deve ser encontrado na amostra, deve estar disponível em elevado grau de pureza, ser adicionado à amostra em concentrações similares ao composto a ser analisado e ser bem resolvido dos outros picos.

Com o método do padrão interno as incertezas introduzidas pela injeção da amostra, vazão e variações nas condições da coluna são minimizadas, pois se utiliza, para quantificação do analito, uma proporção de duas áreas, que se mantêm mesmo ocorrendo variações no procedimento analítico de análise.



### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados e os procedimentos experimentais realizados para a determinação da eficiência do bagaço da cana-de-açúcar como adsorvente de óleos e graxas, bem como, sua preparação e caracterização e a metodologia proposta para quantificação do óleo residual em água.

#### **3.1 ADSORVENTE**

O bagaço da cana-de-açúcar foi gentilmente cedido por um produtor da região oeste do estado de Santa Catarina após o processo de prensagem. Devido a sua utilização para a produção do suco da cana (garapa) e seu armazenamento, quando recebido ainda continha resíduos de sacarose e alguns materiais indesejáveis como poeira e pedaços de outros materiais que podiam influenciar as análises, por isso, foi necessário uma preparação antes de ser utilizado no processo de adsorção.

##### **3.1.1 Preparação Adsorvente**

###### **3.1.1.1 Separação e Lavagem**

Recebeu-se o bagaço da cana de açúcar como se mostra na Figura 3. Este foi separado, cortado em pedaços menores, lavado com água corrente e mantido imerso em água por 2 horas para haver a difusão para a fase aquosa da sacarose e outros compostos e assim, evitar sua decomposição com o armazenamento. Após este tempo, retirou-se o material da água, passou-se água destilada e deixou-se exposto a temperatura ambiente por 24h permitindo a saída do excesso de água.

Figura 3 - Bagaço da cana-de-açúcar antes da preparação para ser utilizado como bioadsorvente.



#### 3.1.1.2 Secagem

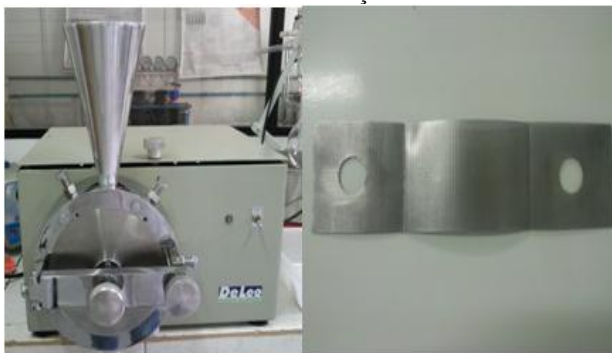
Submeteu-se o bagaço de cana lavado e pré-seco à temperatura ambiente a um tratamento em uma estufa de secagem com circulação de ar modelo MA 035, marca Marconi, à temperatura de 60°C para remoção da umidade residual. A biomassa foi pesada em intervalos de tempo constante e seca até atingir o equilíbrio.

#### 3.1.1.3 Moagem

Após a secagem, o bagaço da cana de açúcar foi processado no Laboratório de Termodinâmica e Extração Supercrítica –LATESC, utilizando um moinho de facas da marca DeLeo, modelo Willye (Figura 4), resultando em diversos tamanhos de partícula. Após esta etapa, o material pode ser amostrado, caracterizado e utilizado para os ensaios de adsorção de óleos e graxas em águas residuais.



Figura 4 - Moinho de facas e peneira utilizada para moagem do bagaço da cana-de-açúcar



### 3.1.2 Amostragem

Uma análise química é frequentemente realizada em apenas uma pequena fração do material, devendo essa fração ser representativa do material em estudo. Para realizar a escolha dessa pequena porção, utiliza-se a amostragem, definida como o processo pelo qual uma amostra é reduzida em tamanho para uma quantidade de material que pode ser convenientemente manuseado e que represente todo o material de interesse (SKOOG, 2006).

Várias técnicas são utilizadas para a amostragem, porém uma das mais utilizadas é o método das divisões sucessivas, conhecido também como método do coneamento ou quarteamento.

Este método consiste em formar um empilhamento (de todo o material a ser amostrado) na forma de um cone uniforme sobre uma superfície linear de papel ou outro material. Em seguida, achata-se o topo do cone e divide-se em quatro partes iguais. Rejeita-se um par das quartas opostas. Mistura-se bem o conteúdo do outro par, preparando-se outro cone e seguindo novamente todo o procedimento até o tamanho desejado da amostra ser obtido (Mullin, 1992 *apud* Brandão, 2006).

O procedimento foi realizado em triplicata, manualmente e pode ser visualizado na Figura 5.

Figura 5 - Procedimento realizado para amostragem através do método das divisões sucessivas



### 3.1.3 Análise Granulométrica

Para a utilização da biomassa como material adsorvente fez-se necessário a classificação do tamanho de suas partículas após o processo de moagem e amostragem, de forma a uniformizar a amostra utilizada nos ensaios de adsorção e caracterização.

Utilizou-se para a análise granulométrica uma série de seis peneiras TYLER de abertura igual a 1000, 710, 600, 425, 300 e 250  $\mu\text{m}$  dispostas em forma de pilha, da menor para a maior abertura. A peneira de 250  $\mu\text{m}$  foi apoiada sobre um coletor de finos, sem perfurações. Uma quantidade conhecida de amostra foi colocada no topo da pilha e o conjunto de peneiras foi disposto sobre um agitador mecânico e mantido sobre agitação por 5 min (tempo determinado em ensaios preliminares). Posteriormente, a massa retida em cada peneira foi cuidadosamente determinada. O procedimento para quantificação das fibras retidas em cada granulometria foi realizado em triplicata.

A biomassa classificada através da análise granulométrica foi acondicionada em embalagens de polietileno, fechadas com “Ziplock”, rotuladas com o diâmetro médio da partícula e armazenadas até a sua utilização.

### 3.1.4 Caracterização do Adsorvente

#### 3.1.4.1 Umidade

A determinação do teor de umidade do bagaço da cana-de-açúcar após secagem baseou-se na NBR 14929 (ABNT, 2003) a qual se refere à secagem em estufa da madeira, material celulósico parecido com a biomassa estudada.

O procedimento adotado foi:

1. Secou-se em estufa um cadinho de porcelana a  $105 \pm 2$  °C por 2 h;
2. Após 30 min em dessecador, pesou-se o recipiente e anotou-se sua massa;
3. 2 g de material foi pesado no cadinho e o conjunto (cadinho e bagaço) foi armazenado em estufa por 24 h a temperatura de  $105 \pm 2$  °C;
4. Após o tempo estabelecido, retirou-se o material da estufa, resfriou-se 30 min em dessecador e realizou-se a pesagem do cadinho mais o material, anotando sua massa;
5. Colocou-se novamente o recipiente e a amostra em estufa, na mesma temperatura, por mais 2 h e repetiu-se a etapa 4;
6. O procedimento de secagem e pesagem foi realizado até alcançar-se massa constante.

A determinação do teor da umidade (em base úmida) foi calculada a partir da Equação 5.

$$Umidade = \frac{Mas - Mps}{Mas} \times 100 \quad (5)$$

Onde *Mas* é a massa da amostra antes da secagem e *Mps* massa da amostra após secagem.

#### 3.1.4.2 Análise Elementar (CHNS)

Através da análise elementar foi possível determinar a composição média do bagaço da cana-de-açúcar com relação a carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre.

A amostra isenta de umidade, foi analisada no equipamento de Análise Elementar da Marca LECO, modelo TruSpec Series, na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química da UFSC.

#### 3.1.4.3 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura consistiu em obter uma micrografia da estrutura física do bagaço da cana de açúcar, antes e após a adsorção. A análise foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica de Varredura, LCME, UFSC, através do revestimento com ouro da partícula de bagaço, utilizando um microscópio eletrônico de varredura da Marca JEOL JSM-6390LV.

#### 3.1.4.4 Análise de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

Com o objetivo de conhecer os grupos funcionais existentes no bagaço da cana-de-açúcar, foi realizada a análise de espectroscopia de Absorção no Infravermelho, no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, LABINC, UFSC.

Inicialmente, as amostras foram misturadas com Brometo de Iodo e prensadas manualmente em prensa hidráulica da marca Graseby Specac formando uma pastilha. Em seguida, esta pastilha foi analisada através de Espectrômetro de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) da marca PerkinElmer, modelo S-100, como mostra a Figura 6.

Figura 6 - Prensa hidráulica e FTIR



### 3.1.4.5 Determinação Área Superficial

Uma amostra do bagaço da cana de açúcar foi analisada por adsorção de  $N_2$  (nitrogênio) à temperatura do nitrogênio líquido, utilizando o equipamento ASAP 2020 V3.03 E, localizado no Centro de Pesquisas da Petrobrás - CENPES, na Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, em parceria com o Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas – LMPT, localizado na Universidade Federal de Santa Catarina – USFC.

Este equipamento opera com um programa que calcula, entre outros, a área superficial do material e a distribuição de poros. Os valores de área superficial foram calculados conforme o método descrito por Brunauer-Emmett-Teller- BET (BRUNAUER et al., 1938).

### 3.2 DISPERSÃO OLEOSA: EFLUENTE SINTÉTICO

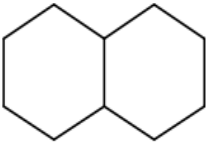
Para simular a água contaminada por óleos e graxas, utilizou-se como adsorbato Decahidronaftaleno (DHN ou Decalina) disperso em água destilada.

Este hidrocarboneto foi escolhido por representar a classe dos hidrocarbonetos naftênicos do petróleo cru e, portanto, pode ser encontrado em efluentes de diversos ramos industriais.

O efluente sintético para o estudo neste trabalho foi preparado com 100 ml de água destilada adicionada em um erlenmeyer de 125 ml. Em seguida, no mesmo erlenmeyer e com a balança tarada, pesou-se  $0,89g \pm 0,01$  de decahidronaftaleno, composto pelos isômeros Cis e Trans da marca Vetec, grau P.A. A mistura heterogênea foi submetida à agitação de 15000 rpm, utilizando um agitador Ultra Turrax, modelo Ika T 25, por 3 min, fornecendo uma concentração final da água oleosa sintética de  $8900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

As principais propriedades químicas da decalina podem ser visualizadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades químicas do decahidronaftaleno

<i>Estrutura Molecular</i>	<i>Propriedades Físicas e Químicas</i>
 Decahidronaftaleno	<b>Nome:</b> Decahidronaftaleno, Decalina ou DHN
	<b>Massa Molar</b> 138,25 g/gmol
	<b>Ponto de Ebulição</b> 185 - 195°C
	<b>Densidade Relativa (água = 1)</b> 0,87 - 0,90 g/cm <sup>3</sup>
	<b>Pressão de Vapor a 20°C</b> 0,127 kPa
	<b>Viscosidade a 25°C</b> 1,825 cp
	<b>Não Solúvel em água</b>

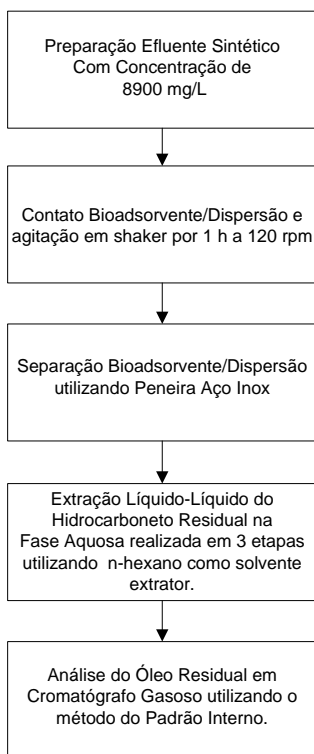
### 3.3 METODOLOGIA ADOTADA PARA OS ENSAIOS DE ADSORÇÃO E PARA A QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS PRESENTE NO EFLUENTE SINTÉTICO

Um dos métodos mais utilizados para a quantificação de óleos e graxas é o método da partição gravimétrica. Porém, devido ao tempo de análise requerido, adotou-se uma metodologia para identificação do decahidronaftaleno residual na água a partir da quantificação através da análise em cromatografia gasosa.

Para determinação do decahidronaftaleno residual seguiu-se, com algumas modificações, a Seção 5520 B do Standard Methods (1995) e a norma EPA 3510c (1996).

Um Fluxograma das etapas da metodologia adotada para os ensaios de adsorção e posterior quantificação do óleo residual na fase aquosa pode ser visualizado na Figura 7.

Figura 7 - Fluxograma da metodologia adotada para os ensaios adsortivos.



Todos os ensaios de adsorção foram conduzidos conforme esquema apresentado na Figura 7 onde, para cada parâmetro analisado, realizou-se cuidadosamente a preparação do efluente sintético em um erlenmeyer de 125 ml, o qual era submetido ao contato com o adsorvente e aos ensaios de adsorção.

Após tempo determinado pelo ensaio cinético (1 h), separou-se o adsorvente da fase aquosa através da utilização de uma peneira de aço inox, e em seguida, submeteu à água oleosa a extração líquido-líquido utilizando n-hexano (grau pesticida, marca Mallinckrodt) como solvente extrator.

A extração líquido-líquido foi realizada em 3 etapas utilizando 20 ml de solvente cada. O funil de separação foi agitado por 2 min para promover a transferência do óleo para o n-hexano e após 10 min de repouso, a fase orgânica foi recolhida em frasco âmbar e o

hidrocarboneto foi quantificado através da análise em cromatografia gasosa, utilizando a curva de calibração previamente desenvolvida.

A extração líquido-líquido é uma etapa importante da metodologia adotada, pois garantirá que todo o óleo residual presente na fase aquosa seja determinado e permite o emprego do método cromatográfico de análise, já que na coluna utilizada a água não pode estar presente.

O n-hexano foi escolhido como solvente extrator, pois em ensaios preliminares apresentou bom desempenho tanto de recuperação quanto na resolução do pico cromatográfico.

### 3.3.1 Cromatógrafo Gasoso

O cromatógrafo utilizado para análise de óleos e graxas foi GC 17-A da Shimadzu® com um detector de ionização por chama e um auto-injetor Shimadzu® AOC-5000. Foi utilizada uma coluna apolar de composição 5% fenil-metil polissiloxano (DB-5) da marca J&W Scientific com 30 m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e 0,25  $\mu$ m de espessura de filme. As temperaturas utilizadas no detector (FID) e no forno foram de 300° C e 50° C para 250° C a 8° C/ min, respectivamente. Injetou-se 2  $\mu$ L no modo *splitless* utilizando como gás de arraste Nitrogênio, como gás combustível Hidrogênio e como comburente Oxigênio.

A micro-seringa e o cromatógrafo gasoso juntamente com o injetor automático utilizados para as análises quantitativas podem ser visualizados nas Figuras 8 e 9, respectivamente.

Figura 8 – Micro- seringa de 10  $\mu$ L.





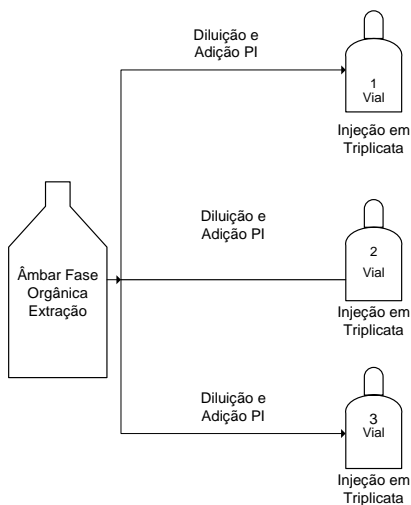
Figura 9 - Cromatógrafo gasoso GC- 17 A e injetor automático AOC-5000.



Para diminuir o erro de análise utilizou-se o método do padrão interno (PI), sendo o Tetraidronaftaleno (THN) o composto escolhido como padrão.

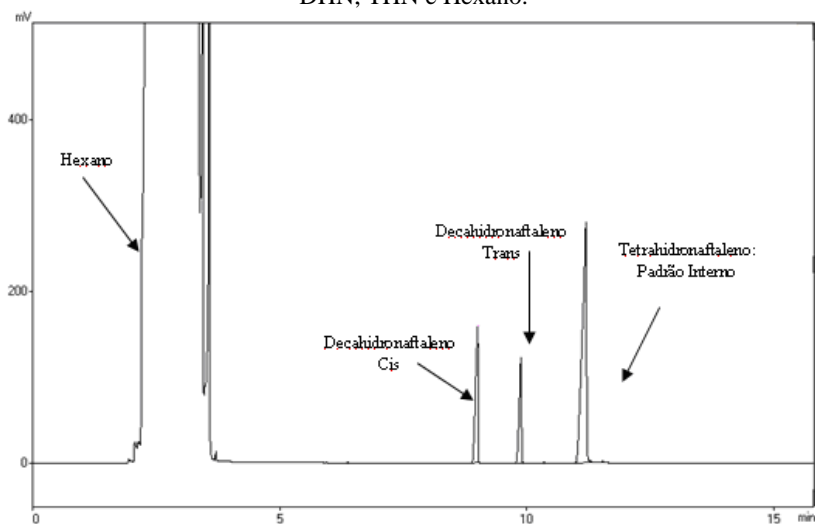
Sempre se adicionou a mesma quantidade de THN (a partir de uma solução mãe de  $3921 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de THN em hexano) nas diluições, etapa antecessora a injeção no cromatógrafo gasoso. Além disso, para diminuirmos ainda mais os erros, cada ponto foi diluído em triplicata e cada triplicata injetada três vezes, como se pode observar no esquema da Figura 10.

Figura 10 - Diluições realizadas para uma amostra (ensaio), após extração líquido-líquido, para posterior injeção no cromatógrafo gasoso.



A Figura 11 mostra o cromatograma obtido com a injeção de uma solução padrão utilizando n-hexano, DHN e o padrão interno (THN). O tempo de retenção foi 9,0 e 9,8 min para o decahidronaftaleno cis e trans, respectivamente e 11,19 min para o tetrahidronaftaleno.

Figura 11 - Cromatograma obtido com a injeção de uma solução padrão de DHN, THN e Hexano.



### 3.3.2 Validação da Metodologia

Com o objetivo de confirmar a validade do método proposto para a elaboração do efluente sintético juntamente com a identificação do óleo residual na fase aquosa, foram avaliados os seguintes parâmetros: linearidade, exatidão e recuperação, precisão, limite de detecção e quantificação.

#### 3.3.2.1 Linearidade

Na prática, a linearidade é determinada por intermédio de curvas de calibração, onde, deve-se construir um gráfico relacionado à resposta do equipamento em função de várias concentrações do analito em estudo (LANÇAS, 2004).

A curva de calibração foi obtida a partir de uma solução mãe de  $2528 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de decahidronaftaleno em hexano, preparada em balão de 25 ml, previamente calibrado. Foram elaboradas várias diluições, a partir dessa solução, para a curva de calibração compreender o intervalo de 63 a  $2022 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

O gráfico representando a calibração foi obtido graficando-se a razão da área de decalina pela área do tetrahidronaftaleno (padrão interno) *versus* a concentração da amostra.

A curva foi desenvolvida em triplicata ou até ser alcançado desvio padrão aceitável.

### 3.3.2.2 Exatidão e Precisão

A exatidão e a precisão do método devem ser determinadas após o estabelecimento da linearidade, sendo verificada, a partir de, no mínimo, nove determinações, ou seja, três diferentes concentrações com três réplicas cada (ANVISA, 2003 e RIBANI et al, 2004).

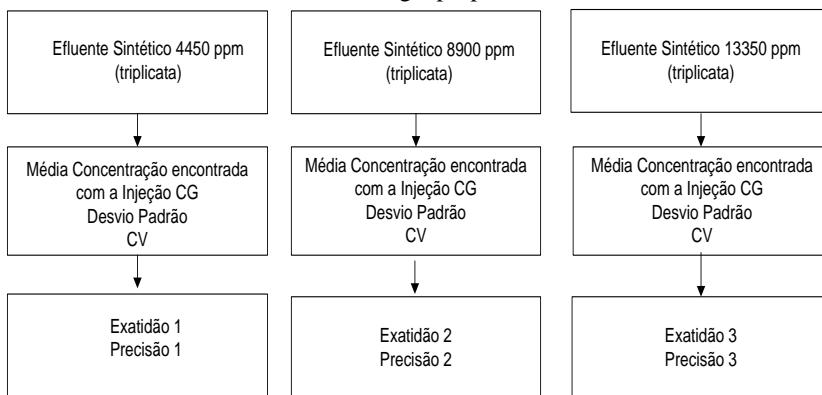
A avaliação da exatidão e da precisão do método proposto foi realizada utilizando três diferentes massas de decahidronaftaleno na dispersão oleosa, elaboradas conforme item 3.2, compreendendo concentrações de 4450, 8900 (concentração de trabalho) e 13350 mg·L<sup>-1</sup>.

Os três efluentes sintéticos foram preparados em triplicata e submetidos à metodologia adotada para análise do teor de óleos e graxas, conforme Figura 7, porém, sem proporcionar o contato do bioadsorvente com a fase aquosa. Após aplicação da metodologia escolhida, avaliou-se a concentração resultante do decahidronaftaleno a partir da curva de calibração desenvolvida.

Cada triplicata, também foi analisada três vezes a partir da injeção no cromatógrafo gasoso.

O planejamento do procedimento adotado para a validação da metodologia pode ser observado na Figura 12, onde se pode perceber que cada concentração avaliada envolve uma recuperação, chamada na Figura 12 como média concentração encontrada com a injeção CG, e um coeficiente de variação (CV).

Figura 12 - Planejamento realizado para avaliação da exatidão e precisão da metodologia proposta



A exatidão do método analítico adotado foi avaliada pelo ensaio de recuperação, a qual foi determinada, de acordo com Lanças (2004), a partir da Equação 6.

$$Exatidão = \left[ 1 - \left( \frac{Vr - Vd}{Vr} \right) \right] \times 100 \quad (6)$$

Onde  $Vr$  é o valor de referência ou o valor real da concentração da amostra, ou seja, corresponde ao valor da concentração inicial (4450, 8900 e 13350  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e  $Vd$  é o valor encontrado ou determinado pela injeção da amostra após passar por toda a metodologia de quantificação adotada, neste caso, chamado na Figura 12, como Média Concentração encontrada Injeção CG.

A partir dos ensaios realizados, temos 3 níveis de recuperação obtidos, onde, utilizando a média desses três valores, obtém-se a exatidão da metodologia escolhida para a determinação do óleo residual na fase aquosa.

A precisão foi avaliada em função da repetibilidade, a qual pode ser determinada a partir da estimativa do coeficiente de variação para cada concentração de efluente sintético.

O coeficiente de variação é encontrado pela relação entre o desvio padrão e a média do conjunto de dados obtidos com a análise da amostra.

A precisão da metodologia adotada foi então obtida a partir da média da Precisão 1, 2 e 3, conforme visualizado na Figura 12.

### 3.3.2.3 Limite de Quantificação (LQ) e Limite de Detecção (LD)

Os limites de quantificação e detecção foram determinados a partir do desenvolvimento de três curvas de calibração e podem ser calculados, de acordo com Ribani et al. (2004) como:

$$LQ = 10 \times \left( \frac{s}{S} \right) \quad (7)$$

$$LD = 3,3 \times \left( \frac{s}{S} \right) \quad (8)$$

Onde  $s$  é o desvio padrão do coeficiente linear obtido para as três curvas de calibração e  $S$  é a média dos coeficientes angulares obtidos com as curvas de calibração.

## 3.4 ENSAIOS ADSORTIVOS

### 3.4.1 Cinética de Adsorção

A cinética foi desenvolvida em processo batelada no qual 5 erlenmeyers de 125 ml, contendo mesma concentração da água oleosa sintética ( $8900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) previamente preparada conforme item 3.2, foram submetidos ao contato com 0,5 g da biomassa (mistura das granulometrias de 710 e 600  $\mu\text{m}$  do bagaço da cana-de-açúcar), a 120 rpm de agitação em “shaker”, Marca Dist, temperatura de  $25^\circ \text{C}$  e pH igual a 6 (pH da dispersão oleosa).

Cada erlenmeyer corresponde a um ponto da cinética, ou seja, foram suspensas as agitações dos frascos em tempos diferenciados de, 0,08, 1, 2, 7,5 e 14 h e analisados conforme metodologia proposta para quantificação do óleo residual na água (item 3.3).

### 3.4.2 Influência dos Parâmetros Experimentais

Diversos parâmetros influenciam o processo de adsorção, entre eles, encontram-se Temperatura, pH e o tamanho da partícula de adsorvente. Para realizar o estudo da influência destes parâmetros no

processo adsorptivo de óleos e graxas pelo bagaço da cana-de-açúcar, desenvolveu-se ensaios em batelada, mantendo a água oleosa e o adsorvente em contato por 1 h (tempo considerado suficiente para atingir o equilíbrio, determinado pelo ensaio cinético) e em seguida, submetendo a análise descrita no item 3.3. Os ensaios foram realizados em duplicata.

A capacidade de adsorção do bioadsorvente foi determinada a partir da Equação 9.

$$q_e = \frac{(C_i - C_f) \times V_{dis}}{m_{bioadsorvente}} \quad (9)$$

Onde  $q_e$  representa a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g),  $C_i$  a concentração inicial da dispersão oleosa,  $C_f$  a concentração residual do óleo na fase aquosa,  $V_{dis}$  o volume da dispersão,  $m_{bioadsorvente}$  a massa de bagaço de cana-de-açúcar adicionado junto à fase aquosa.

#### 3.4.2.1 pH

Avaliou-se a influência do pH da amostra através do ensaio em três diferentes condições de pH inicial (2, 6 e 10). Proporcionou-se o contato entre 0,5g da biomassa, agitação de 120 rpm e temperatura de 25 °C.

O pH inicial da amostra foi determinado com a preparação do efluente sintético e análise em pHmêtro da Marca Quimis, Modelo Q-400M2. Verificou-se que, ao preparar a água oleosa, conforme item 3.2, o pH obtido era 6. Então, com a adição de 7 gotas de uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) 1:1, ajustou-se o pH da amostra para 2. Procedeu-se da mesma maneira para o ajuste do pH para 10, utilizando uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M e adicionando 2 gotas dessa na dispersão decalina-água.

#### 3.4.2.2 Temperatura

Os ensaios de adsorção foram avaliados em quatro diferentes temperaturas, 15, 25, 35 e 40 °C, através do preparo do efluente sintético, de acordo com o item 3.2, adição de 0,5 g de adsorvente, pH 6 e agitação de 120 rpm.

### 3.4.2.3 Granulometria

Para todos os ensaios anteriores, utilizou-se a mistura das partículas de adsorvente de tamanhos 600 e 710  $\mu\text{m}$ , por entender que, em um processo de tratamento em larga escala, não haverá a separação granulométrica do material, e por isso, iniciou-se as análises dessa forma.

As faixas granulométricas foram testadas separadamente, com o objetivo de avaliar se havia influência das mesmas no processo adsorativo. Nestes ensaios utilizou-se em um erlenmeyer com emulsão sintética água e óleo previamente preparada, 0,5 g de biomassa de granulometria de 600  $\mu\text{m}$  e em outro 0,5 g de granulometria igual a 710  $\mu\text{m}$ . Os dois foram submetidos às mesmas condições de agitação (120 rpm), pH 6 e temperatura de 25 °C.

### 3.4.3 Isoterma de Adsorção

O objetivo da isoterma de adsorção é avaliar qual a verdadeira capacidade do adsorvente em reter o adsorbato. Para isso, realizou-se o experimento em batelada com agitação de 120 rpm, variando a massa inicial de adsorvente adicionado na dispersão oleosa sintética de 0,05 a 1,0 g e sob as condições ótimas determinadas anteriormente (Temperatura de 25°C, pH 6 e com a mistura das duas granulometrias). O ensaio foi realizado no mínimo em duplicata.

## 3.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Utilizando o software Statística® versão 8.0, realizou-se a análise de variância ANOVA, a fim de avaliar se existiam ou não diferenças significativas entre a capacidade de adsorção do bagaço da cana-de-açúcar obtida por cada tratamento.

Na análise de variância são testadas duas hipóteses:  $H_0$ , ou hipótese nula, e  $H_1$ , ou hipótese alternativa. A hipótese nula  $H_0$  sempre assume que não há mudança na resposta, qualquer que seja a modificação imposta sobre o processo estudado. A hipótese alternativa  $H_1$ , ao contrário, afirma que há alteração na resposta devido à modificação nas variáveis independentes (TAKESHITA, 2010).

Para avaliar qual hipótese deve ser utilizada para tomada de decisão, avalia-se dois parâmetros fornecidos pela análise ANOVA: o valor p e o Teste F.



Segundo Takeshita (2010), o valor  $p$  representa a probabilidade do erro envolvido em aceitar o resultado observado como válido. Já o teste  $F$  informa se existe uma diferença significativa entre médias de diferentes tratamentos e suas interações e se se deve continuar a investigação dos dados.

Geralmente, utiliza-se para cálculo da ANOVA  $p = 0,05$ . Portanto a regra é, se o  $p$  calculado para o fator for menor que 0,05, rejeita-se a hipótese nula e assume-se a hipótese alternativa. Se o  $p$  do fator encontrado pela ANOVA for maior que 0,05, se aceita a hipótese nula e rejeita-se a alternativa, assumindo que não há diferença significativa entre as respostas obtidas com a modificação dos fatores.

Além do valor  $p$ , utiliza-se para a escolha da hipótese a ser assumida como verdadeira, o valor do teste  $F$ . A partir de tabelas que fornecem esses valores, de acordo com o grau de liberdade dos resíduos e dos fatores, compara-se o valor  $F$  calculado pela análise de variância e o tabelado. Se o  $F$  calculado for menor que o  $F$  tabelado, a hipótese nula é assumida, se o contrário for encontrado, rejeita-se a hipótese nula e assume-se a hipótese alternativa.

Os valores tabelados para  $F$  pode-se encontrar em literaturas, como no livro de Barros Neto et al. (2010), Tabela A.4, pg 405.

Quando o teste  $F$  rejeita a hipótese nula, verifica-se que as diferentes médias produzem algum efeito sobre a resposta analisada, e portanto, após a análise de variância, faz-se uso do Método de Tukey, para assim saber quais médias são diferentes umas das outras e quais mais contribuem para o efeito observado.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos pelo estudo da redução do teor de óleos e graxas no efluente sintético utilizando o bagaço da cana-de-açúcar como um material alternativo para o processo de adsorção.

No decorrer do capítulo serão reportados os resultados obtidos a partir da caracterização do adsorvente, a validação da metodologia empregada para a quantificação do contaminante em água e a avaliação da influência de alguns parâmetros na eficiência do processo de remoção. Para análise dos dados de equilíbrio, os modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz foram aplicados e os resultados serão aqui discutidos.

O trabalho iniciou com a preparação do adsorvente escolhido, o qual foi preparado conforme descrito no item 3.1.1 do Capítulo 3 e após classificado a partir da realização da análise granulométrica.

### 4.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A análise granulométrica foi conduzida conforme descrita no item 3.1.3 do Capítulo 3. Na Tabela 4 são apresentados os resultados obtidos da análise granulométrica realizada para classificação do bagaço da cana-de-açúcar moído.

Tabela 4 - Resultado da análise granulométrica realizada para o bagaço da cana-de-açúcar moído

<b><i>TYLER (mesh)</i></b>	<b><i>Abertura Peneira (um)</i></b>	<b><i>Intervalo de Diâmetro (TYLER)</i></b>	<b><i>Fração Retida (g)</i></b>	<b><i>Fração Ponderal (%)</i></b>
18	1000	-18+25	2,22	0,75
25	710	-25+28	40,51	13,71
28	600	-28+40	67,94	22,99
40	425	-40+48	70,28	23,78
48	300	-48+60	55,04	18,63
60	250	-60	19,43	6,58
	Finos		40,09	13,57
	<b>Total</b>		<b>295,51</b>	<b>100</b>

Através da Tabela 4, pode-se perceber que a maior fração ponderal das partículas do material analisado, encontra-se no intervalo de diâmetro de -40+48, seguido do intervalo de -28+40, correspondentes as peneiras de 425 e 600 $\mu$ m, respectivamente.

Usualmente, após a realização da análise granulométrica, escolhe-se trabalhar com a porção da amostra que corresponde a maior fração ponderal. Porém, como tamanhos de partícula abaixo de 600 $\mu$ m não puderam ser utilizados devido às limitações no processo de análise nos ensaios de adsorção, escolheu-se trabalhar com as frações de 710 e 600 $\mu$ m, fornecendo então, um percentual total de fibras no intervalo de -25+40 de 36,70%.

Inicialmente, estudou-se a mistura das duas granulometrias, pois em uma aplicação prática do bagaço da cana-de-açúcar como bioadsorvente alternativo no tratamento de águas oleosas, dificilmente ocorrerá a classificação das suas partículas, pois, além de ser uma operação que demanda tempo, espaço e custo, ocasionaria perda de material. Além disso, notou-se que, visualmente as partículas poderiam ser compostas de materiais diferentes e fornecer, portanto, uma eficiência de remoção diferente. De acordo com Rasul et al. (1999), o bagaço é formado por três diferentes componentes: o miolo, as fibras e a casca e estes se diferem de tamanho e forma.

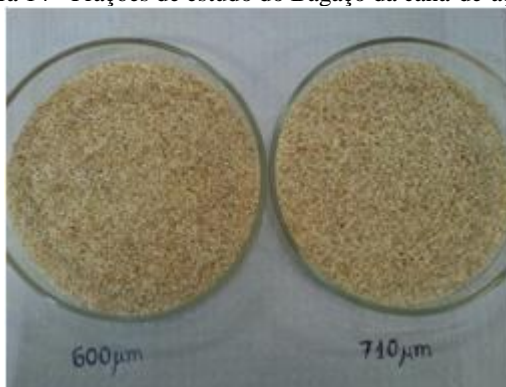
Na análise visual, percebeu-se que, no maior tamanho elas eram partículas mais “esponjosas” possivelmente formadas da parte interna da cana-de-açúcar e a partícula correspondente ao intervalo de -28+40 eram mais escuras e mais “compactas”, as quais podiam ser relacionadas com a casca da cana-de-açúcar.

As duas granulometrias utilizadas podem ser visualizadas nas Figuras 13 e 14. Após esta etapa de classificação, as partículas escolhidas foram submetidas aos ensaios de caracterização do bioadsorvente.

Figura 13 - Bagaço da cana-de-açúcar: (a) Fração de 600  $\mu\text{m}$ , (b) fração de 710  $\mu\text{m}$ .



Figura 14 - Frações de estudo do Bagaço da cana-de-açúcar.



## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

### 4.2.1 Análise de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)

A análise por espectroscopia de infravermelho é útil no estudo do processo de adsorção, pois é uma análise qualitativa que nos permite identificar os diferentes grupos químicos presentes no material e assim, entender o mecanismo de remoção e a semelhança com o analito em questão.

Foi realizada a análise por FTIR para as duas frações escolhidas do bagaço da cana de açúcar, 600 e 710  $\mu\text{m}$ , obtendo espectros parecidos para os dois materiais como se pode observar na Figura 15.

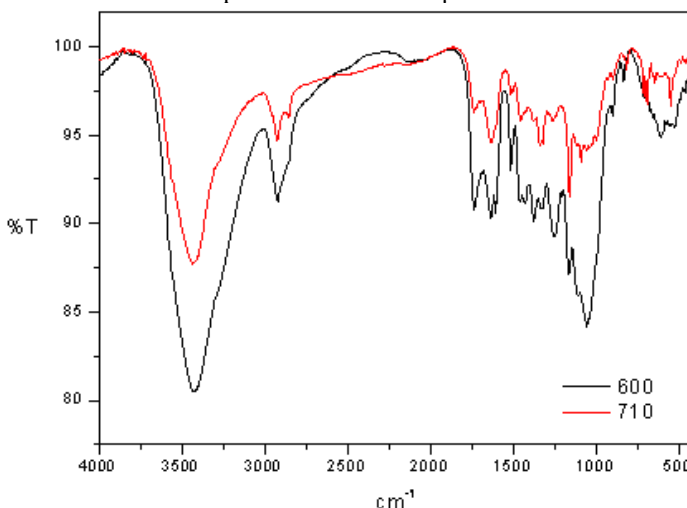
Metade a um terço dos tecidos das plantas é constituído de celulose. O bagaço da cana-de-açúcar consiste de, aproximadamente, 50% de celulose, 25% de hemicelulose e 25 % de lignina (PANDEY et al., 2000).

Através da caracterização por espectroscopia de absorção no infravermelho, pode-se confirmar a natureza lignocelulósica do material.

A Figura 15 mostra o espectro de infravermelho obtido para os dois tamanhos de partícula do bagaço da cana-de-açúcar, na qual se pode perceber, que, existem os mesmos grupos funcionais nas duas amostras analisadas. Observa-se uma banda larga de absorção na região de  $3436\text{ cm}^{-1}$  a qual indica a existência do grupo O-H na composição do bagaço da cana de açúcar, visualizado também pela absorbância em  $1336\text{ cm}^{-1}$ . A região que compreende os picos  $2924$  e  $2854\text{ cm}^{-1}$  aparece em quase todos os espectros de compostos orgânicos, pois revela a presença de ligações do tipo C-H, estiramento provindo dos grupos  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  e aromáticos (BILBA e OUENSANGA, 1996). Esse grupo também é responsável pelos picos de absorbância compreendidos em  $1454$  a  $1377\text{ cm}^{-1}$  e de  $900$  a  $700\text{ cm}^{-1}$ . Segundo Rengasamy et al. (2011) grupos CH podem ser associados com a presença de ceras nas plantas, que geralmente consistem de n-alcanos, ácidos graxos, aldeídos, cetonas e ésteres.

O espectro da Figura 15 evidencia também a presença do grupo carbonila (C=O) na região de  $1735\text{ cm}^{-1}$ , provenientes de ácidos carboxílicos e cetonas, principalmente devido aos grupos da hemicelulose. Ligações C=C, presentes na estrutura de moléculas de aromáticos como a lignina (GUIMARÃES et al, 2009) aparecem na região de  $1631$  e  $1514\text{ cm}^{-1}$ . O pico de  $1321\text{ cm}^{-1}$  representa os grupos OH, C-C ou C-O, este último também está associado com a absorbância em  $1260\text{ cm}^{-1}$ . A absorção em  $1161\text{ cm}^{-1}$  relaciona vibrações assimétricas de grupos como C-O-C e C-OH. A região de  $1150$  a  $1030\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída principalmente aos carboidratos (celulose e lignina), incluindo vibrações C-O-C e C-O, grupos pertencentes ao enlace glicosídico e aos monômeros precursores da lignina: grupo guaiacil e siringil (GUIMARÃES et al, 2009).

Figura 15 - Espectro de infravermelho obtido para os dois tamanhos de partículas: 600 e 710  $\mu\text{m}$ .



De forma resumida, os grupos químicos encontrados pela análise do bagaço de cana-de-açúcar por absorção no infravermelho podem ser visualizados na Tabela 5. Os picos encontrados para as bandas de absorção são iguais ou muito próximos aos encontrados por Bilba e Ouensanga (1996), Viera et al. (2007) e Guimarães et al. (2009) que também estudaram a caracterização do bagaço da cana-de-açúcar.

Tabela 5 - Principais grupos químicos encontrados na composição do bagaço da cana-de-açúcar de acordo com a análise de infravermelho realizada.

<i><b>Grupo</b></i>	<i><b>Banda de Absorção <math>\text{cm}^{-1}</math></b></i>
O-H	3436; 1336; 1321
C-H	2924; 2854; 1377 - 1454; 700 - 900;
C=O	1735
C=C	1514 e 1631
C-C	1321
C-O	1321; 1260; 1030 a 1150
C-O-C	1161; 1030-1150
C-OH	1161

Todos os grupos químicos presentes no bagaço encontrados através da análise por absorção no infravermelho, são pertencentes à classe química orgânica e são formadores dos compostos presentes nas fibras vegetais, podendo ser relacionados com os espectros da planta encontrados em literatura específica e confirmar a afinidade desta, com compostos derivados do petróleo.

#### 4.2.2 Análise Elementar (CHNS)

A composição química do bagaço da cana-de-açúcar é dependente de diversos fatores, dentre eles, o tipo de cana e de solo, as condições climáticas e até do manuseio e armazenamento da planta.

De acordo com Tillman (1981) *apud* Filho e Badr (2004) a fórmula empírica do bagaço é  $C_{3,9}H_{6,0}O_{2,7}N_{0,01}$ , a qual depende da região onde é cultivado. Uma vasta diversidade de concentrações foram apresentadas por diversos autores.

Silva et al. (2007), Filho e Badr (2004) e CTC (2012a) mostram a composição média, em peso, do bagaço obtido a partir de diferentes lugares e analisados por diferentes pesquisadores. Os valores médios apresentados pelos autores podem ser visualizados na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição elementar média do bagaço da cana-de-açúcar obtido por diferentes autores.

Autores	% Média em Peso					
	C	H	N	S	O	Cinzas
Silva et al. (2007)	39,7-49	5,5 - 7,4	0-0,3	-	40-46	-
Filho e Badr (2004)	47,21	5,98	0,18	-	42,81	4,26
CTC (2012a)	46,4	6,1	0,2	-	44	2,5

A análise elementar do bagaço da cana-de-açúcar utilizado neste estudo foi realizada conforme item 3.1.4.2 do Capítulo 3, em pentaplicata e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 7. O valor da porcentagem média em peso do oxigênio foi obtido por diferença a partir dos outros elementos, mesmo procedimento adotado por CTC (2012a).



Tabela 7 - Composição elementar média do bagaço da cana-de-açúcar utilizado.

<i>Elemento</i>	<i>% Média em peso</i>	<i>Desvio Padrão</i>
C	42,62	0,38
H	5,84	0,07
N	0,35	0,05
S	0,03	0,01
O	48,84	-

Através da análise da Tabela 7, percebe-se que o bagaço da cana-de-açúcar é composto, na sua maior parte, por carbono e oxigênio, apresentando teores de 42,62% e 48,84%, respectivamente. Valores próximos aos apresentados pela literatura foram encontrados.

A biomassa utilizada neste trabalho, apresenta composição semelhante à apresentada por Silva et al. (2007). Uma diferença comparada com todos os autores foi observada quando se analisou o oxigênio, o qual forneceu quantidade superior aos apresentados na Tabela 6. Essa diferença pode ser resultante da análise elementar realizada neste trabalho onde não houve a determinação de cinzas, embutindo este valor na porcentagem média em peso, quando determina-se a composição do oxigênio a partir dos outros elementos.

Com relação ao carbono, as diferenças de 4,59% em relação a Filho e Badr (2004) e 3,78 % quando comparado a CTC (2012a) podem ser causadas, como dito anteriormente, pelas condições de cultivo da planta, pelo manuseio da cana de açúcar, herbicida utilizado, entre outros.

#### 4.2.3 Umidade

O bagaço da cana utilizado possui um teor de umidade de aproximadamente  $8,10 \pm 1,44$  % em base úmida, mesmo valor apresentado por Brandão et al. (2010) e Ayyappan et al. (2005).

O ensaio para determinação da umidade foi realizado em duplicata para cada tamanho de partícula utilizado e o valor apresentado refere-se à média dos valores obtidos.

#### 4.2.4 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de imagem da biomassa foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) para as duas partículas, 710  $\mu\text{m}$  e 600  $\mu\text{m}$ , antes e após o processo de adsorção. As imagens de

superfície das partículas supracitadas, ampliadas em até 700 vezes, podem ser visualizadas nas Figuras 16 e 18 e após o contato com o hidrocarboneto nas Figuras 17 e 19.

Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura do bagaço da cana-de-açúcar. Partícula de 600  $\mu\text{m}$  antes da adsorção. (a) ampliação de 250 x, (b) ampliação de 100 x, (c) ampliação de 500 x, (d) ampliação de 100 x.

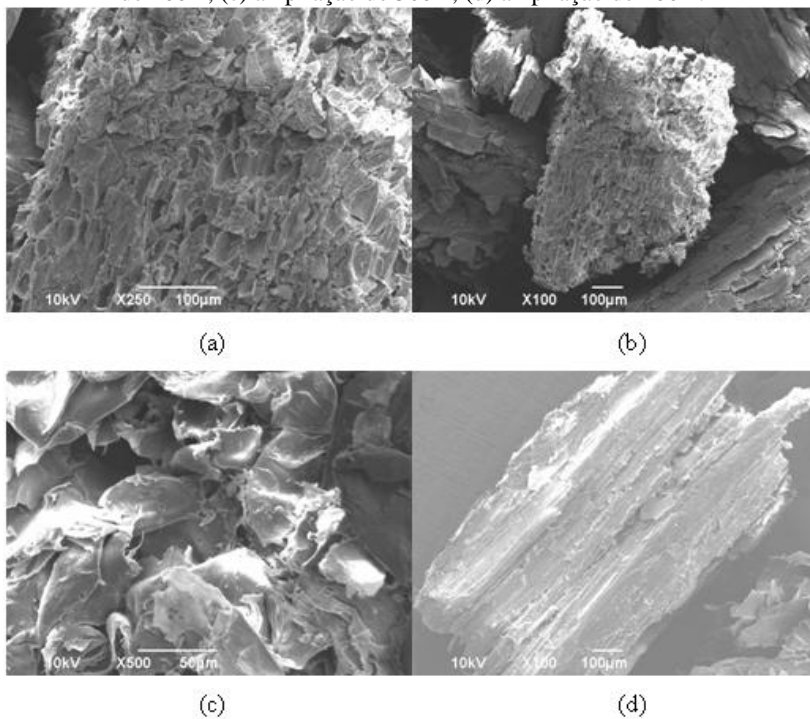


Figura 17 – Microscopia eletrônica de varredura do bagaço da cana-de-açúcar. Partícula de 600  $\mu\text{m}$  após adsorção. (a) ampliação de 700 x, (b) e (c) ampliação de 250 x.

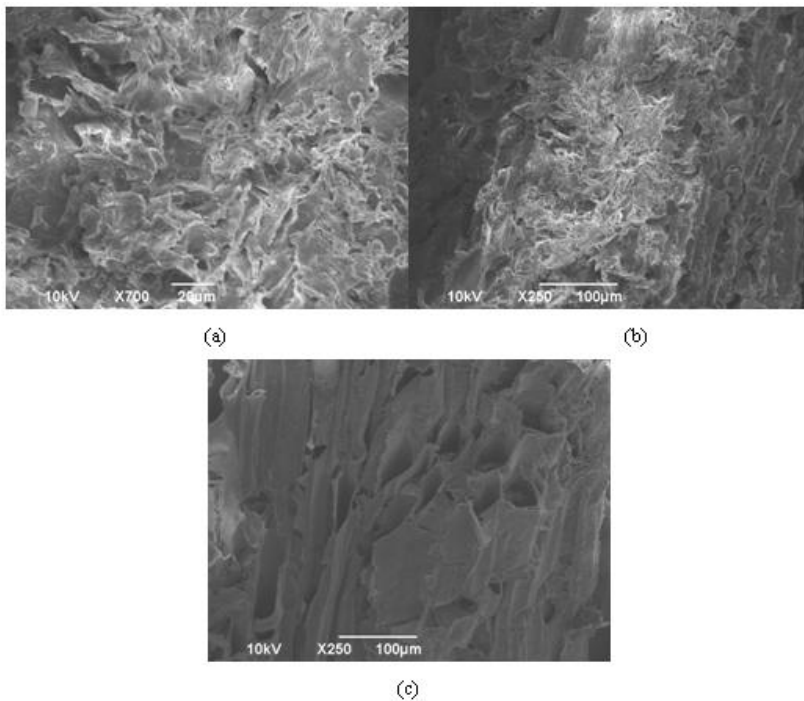


Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura do bagaço da cana-de-açúcar. Partícula de 710  $\mu\text{m}$  antes da adsorção. (a) e (b) ampliação de 100 x, (c) e (d) ampliação de 250 x.

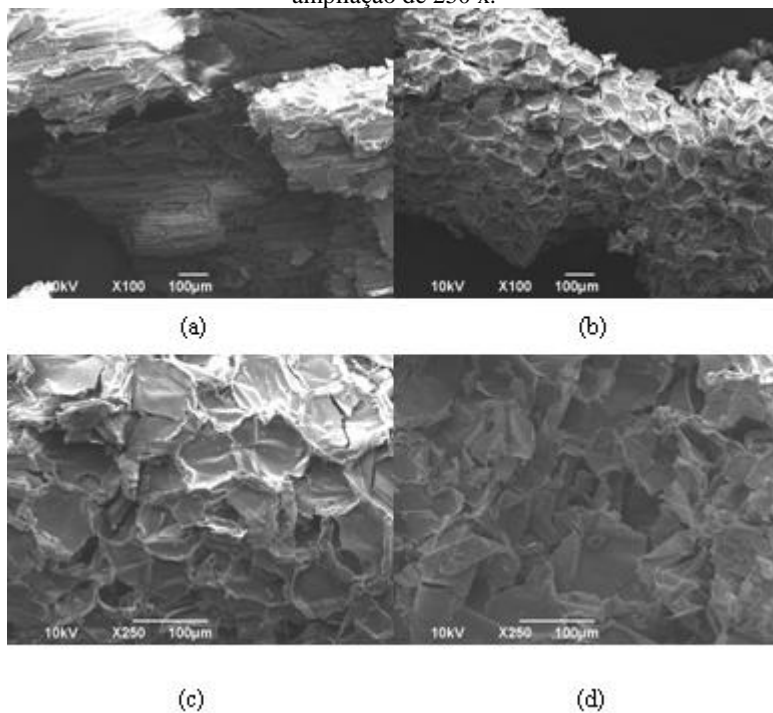
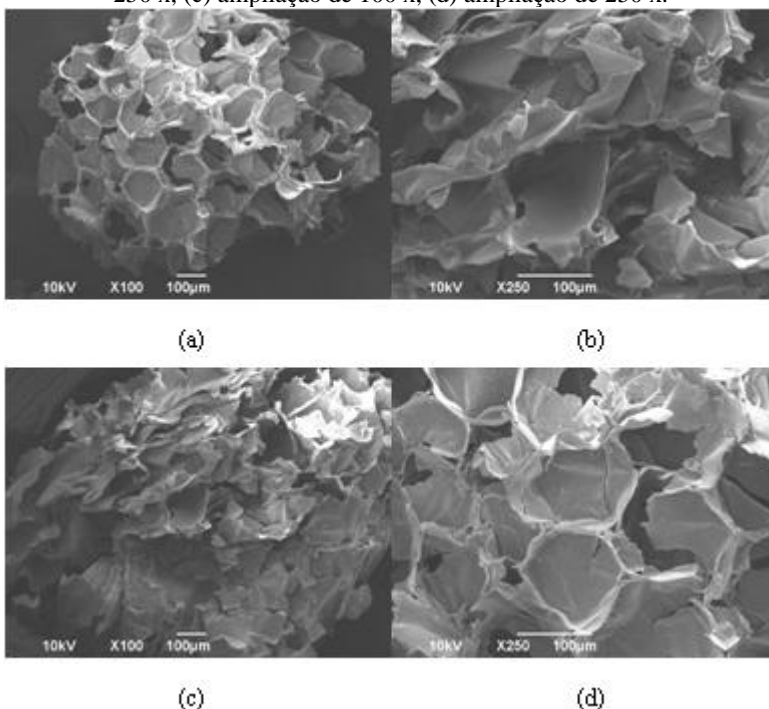


Figura 19 - Microscopia eletrônica de varredura do bagaço da cana-de-açúcar. Partícula de 710  $\mu\text{m}$  após a adsorção. (a) ampliação de 100 x, (b) ampliação de 250 x, (c) ampliação de 100 x, (d) ampliação de 250 x.



Pode-se observar nas Figuras 16 e 18 que, como no caso de outras fibras naturais, o bagaço da cana de açúcar mostra variação em sua estrutura, ou seja, diferentes tamanhos, formas e arranjos das suas células (GUIMARÃES et al., 2009). São observadas algumas partículas com formato de uma esfera (não perfeita), com várias reentrâncias e cavidades. Outras possuem uma forma mais alongada e são mais compactas.

Ao analisar as Figuras 16 e 17 percebe-se que, em algumas partículas, as cavidades existentes no material vegetal são preenchidas após o contato com a água oleosa. Isso é bem evidenciado na Figura 17 a e b. Em outras partículas analisadas, o contato com o óleo proporcionou uma maior percepção nas reentrâncias, como pode ser visto na comparação das Figuras 18 (onde não houve o contato do bagaço com a água oleosa) e Figura 19, onde ocorreu este contato. Percebe-se que antes da adsorção os poros são largos, mas não parecem

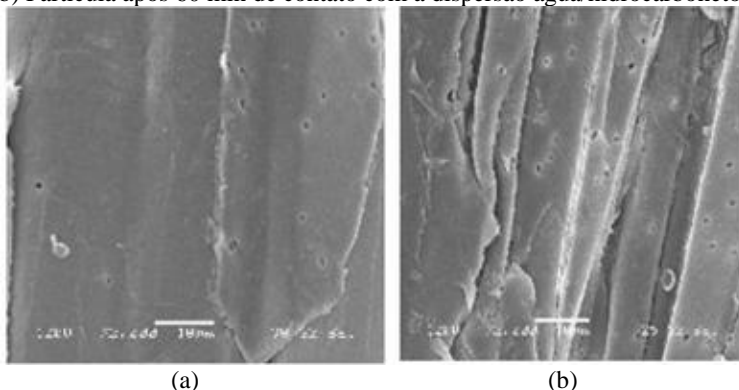
ter profundidade. Após o contato com a dispersão oleosa, grandes poros cilíndricos são observados, como na Figura 17 c e 19.

Isso pode ser explicado devido à heterogeneidade do material, onde não se pode garantir que a fração observada no MEV seja da mesma natureza, antes e depois do contato com o óleo. Outra possibilidade é que a decalina, hidrocarboneto utilizado para simular o efluente sintético, ao ter afinidade com os compostos orgânicos formadores do bagaço da cana (como visto através da análise por infravermelho), pode extrair compostos da parede celular do vegetal. Uma terceira possibilidade é decorrente do intumescimento do material após o contato com a dispersão oleosa. O aumento do volume da partícula deve-se à entrada das moléculas de água e decalina nos espaços vazios existentes entre as fibras do bagaço da cana-de-açúcar, afastando-as e causando a alteração nas suas dimensões.

Silva et al.(2007) também perceberam que a superfície do bagaço da cana de açúcar altera-se após o contato do material com a dispersão água/hidrocarbonetos. As micrografias indicaram a existência de uma superfície porosa que sofre ataque dos hidrocarbonetos a que foram submetidos, promovendo a retirada de cera das fibras, aumentando assim sua porosidade. Isto é visto de maneira mais acentuada quando se compara o material “in natura” com o submetido a 60 min de contato com a dispersão oleosa (mesmo caso deste estudo).

As micrografias obtidas por Silva et al. (2007), podem ser visualizadas na Figura 20 a e b.

Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura do bagaço da cana-de-açúcar obtida por Silva et al (2007). Magnificação de 2000x. (a) Partícula “in natura”. (b) Partícula após 60 min de contato com a dispersão água/hidrocarbonetos.



#### 4.2.5 Determinação Área Superficial

A área superficial do bagaço da cana-de-açúcar foi determinada utilizando o método de adsorção de nitrogênio. Não foi possível determinar a distribuição de poros do material, pois o equipamento utilizado, ASAP 2020 V3.03 E, somente quantifica poros menores ou iguais a 500 Angstroms.

O valor encontrado para área superficial do bagaço foi de  $30,79 \pm 0,18 \text{ m}^2/\text{g}$  para a partícula de  $710 \text{ }\mu\text{m}$  e de  $26,40 \pm 0,80 \text{ m}^2/\text{g}$  para a partícula de  $600 \text{ }\mu\text{m}$ , comprovando a maior porosidade da partícula de  $710 \text{ }\mu\text{m}$ , fato visualizado também, na análise das Figuras 16 e 18. Brandão (2010) avaliou a área superficial do bagaço da cana “in natura” e encontrou um valor de  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ .

O valor encontrado para a área superficial do bagaço de cana-de-açúcar pode ser considerado elevado quando comparado a outros resíduos vegetais. Grande parte dos materiais lignocelulósicos analisados sem tratamento, oferecem pequena área superficial frente a outros adsorventes sintéticos ou ativados, como exemplo, a casca do pinheiro que possui área superficial de  $0,74 \text{ m}^2/\text{g}$  (BRÁS, 2005) e as folhas do Neem com  $1,72 \text{ m}^2/\text{g}$  de área superficial (IMMICH, 2006).

No entanto, quando comparado a adsorventes sintéticos, a área superficial do bagaço da cana pode ser considerada baixa, já que, alguns deles apresentam em torno de 500 a  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  de área superficial disponível.

Elevada área superficial sugere que o material é composto por microporos, os quais dependendo do analito a ser removido pode ser uma característica favorável ou não.

No caso de óleos, Wei (2003) relatou que, a alta viscosidade de óleos pesados afeta a penetração do óleo em pequenos poros dos materiais sorventes, diminuindo a eficiência de remoção. Por isso, a capacidade de adsorção depende não somente da área da superfície disponível, mas também, de parâmetros como morfologia da superfície, estrutura cristalina, fraturas, natureza e distribuição de poros (HUSSEIN et al., 2008).

#### 4.3 METODOLOGIA ADOTADA PARA OS ENSAIOS DE ADSORÇÃO E PARA A QUANTIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS NO EFLUENTE SINTÉTICO

A elaboração da metodologia de análise no cromatógrafo gasoso desenvolvida neste trabalho, foi baseada no método do padrão interno. O método de padronização interna consiste na preparação das soluções padrão de concentrações conhecidas da substância de interesse, às quais se adiciona a mesma quantidade conhecida de um composto, chamado padrão interno. Após análise dessas soluções no cromatógrafo gasoso, constrói-se um gráfico, relacionando a razão de áreas (área da substância de interesse/área do padrão interno que tem concentração constante) com a concentração (variada) da substância que se deseja determinar (RIBANI et al., 2004).

Com a utilização deste método, as variações causadas pela variação do volume de amostra injetada no cromatógrafo gasoso e pelas oscilações nas condições operacionais do equipamento, são reduzidas de tal forma que o erro entre análises se torna satisfatório, como se pode observar na Figura 22, onde os desvios obtidos entre as injeções foram menores que 5%.

##### 4.3.1 Validação Metodologia

O método proposto, desde a elaboração do efluente sintético até a identificação e quantificação do óleo residual na água após os ensaios de adsorção, pode envolver perdas do analito que precisam ser quantificadas. Essas perdas podem ser identificadas através da validação da metodologia analítica.

Segundo Lanças (2004) a validação visa diminuir ou controlar os fatores que levam à imprecisão ou inexatidão de um dado gerado. Entre esses fatores podem ser citados: reagentes inadequados, pipetagem errada, variações da temperatura, variações e descuidos na manutenção dos equipamentos, além da calibração ineficiente e perdas durante a análise.

Se o método escolhido envolver perdas provenientes de erros sistemáticos e experimentais, a quantidade de decahidronaftaleno adsorvido seria superestimada e uma capacidade de adsorção superior à verdadeira seria encontrada. Por isso, a etapa de validação é importante pois, além de garantir a confiabilidade dos resultados analíticos, evita-se estimar erroneamente a capacidade de adsorção do bagaço da cana-de-açúcar.



Há vários procedimentos distintos para validação dos métodos analíticos e, embora não haja consenso sobre quais parâmetros devem ser incluídos em um processo de validação de um método analítico, pelo menos alguns fazem parte da maioria deles, como a exatidão, precisão, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação e recuperação (LANÇAS, 2004). De acordo com Ribani et al. (2004) estes parâmetros são conhecidos também como parâmetros de desempenho analítico, características de desempenho e, algumas vezes, como figuras analíticas de mérito.

Fazendo-se uso das figuras de mérito, assegura-se a credibilidade do método em determinar o teor de óleos e graxas na água e garante-se que todos os resultados estimados representam com fidelidade o estudo em questão, os quais devem ser confiáveis dentro de uma faixa de valores e devem representar, com veracidade, o ensaio experimental, fornecendo baixo desvio padrão, alta exatidão e recuperação.

A seguir, apresentam-se os dados obtidos com a análise da linearidade, exatidão e recuperação, precisão e limites de quantificação e detecção.

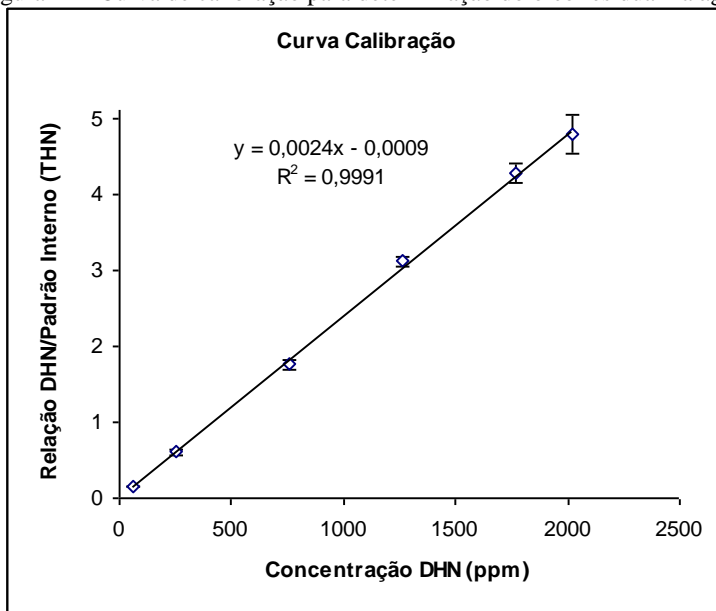
#### 4.3.1.1 Linearidade

A linearidade corresponde à capacidade do método cromatográfico em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma faixa de aplicação. A relação matemática entre o sinal obtido e a concentração da espécie a ser quantificada pode ser expressa como uma equação de reta chamada curva de calibração (RIBANI, et al., 2004).

A Associação Grupo de Analistas de Resíduos de Pesticidas (GARP) sugere que a curva de calibração deve ser elaborada a partir de cinco concentrações, injetadas em ordem crescente, no mínimo, três vezes cada, com estimativa do desvio padrão relativo entre as injeções inferior a 5 %. A IUPAC especifica um mínimo de seis níveis para a curva de calibração (RIBANI et al., 2004) e a ANVISA (2003) cinco níveis de concentração.

A curva de calibração obtida pode ser visualizada na Figura 21 a qual relaciona a razão da área do decahidronaftaleno pela área do padrão interno (tetrahidronaftaleno – THN) *versus* a concentração de óleo, neste caso, o decahidronaftaleno (DHN).

Figura 21 - Curva de calibração para determinação do óleo residual na água.



Pode-se perceber a linearidade obtida no intervalo de concentração de trabalho e um bom ajuste da curva de calibração através da Figura 21, a qual forneceu um coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) igual a 0,9991.

O coeficiente de correlação informa o grau de relação entre as variáveis, ou seja, de como as trocas de uma produzem efeitos diretos sobre a outra (SCHWANZ et al., 2011). Segundo Ribani et al. (2004), este parâmetro permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de um, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados. Os autores ainda citam que um  $R^2 > 0,999$  é considerado como evidência de um ajuste ideal dos dados para a linha de regressão. A ANVISA (2003) recomenda um coeficiente de correlação igual a 0,99 e o INMETRO um valor acima de 0,90.

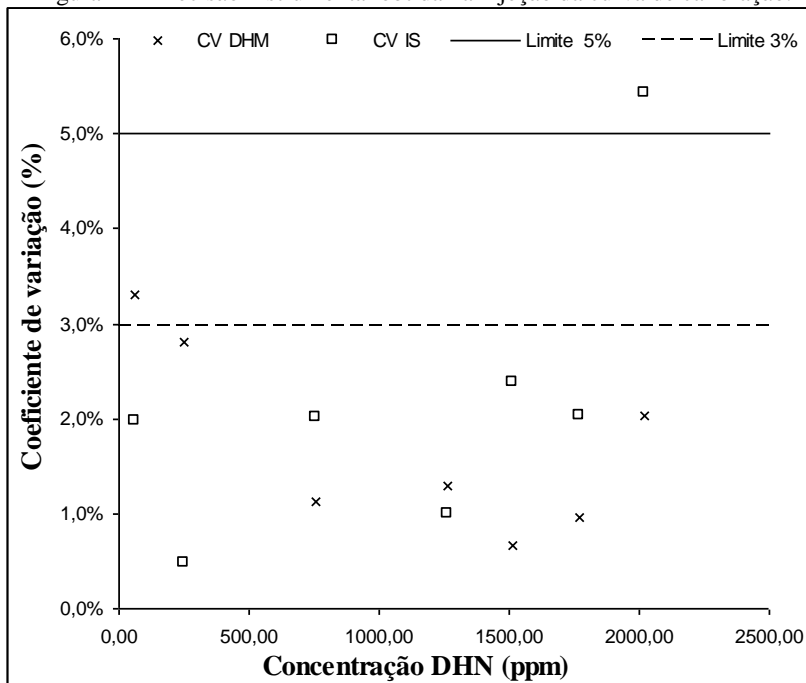
A precisão instrumental na injeção dos pontos também foi muito satisfatória, obtendo erros para a razão da área da decalina pela área do padrão interno inferiores a 3% para os pontos de menores concentrações e de 5,44 % para o último ponto da curva, que corresponde a 2022,40 ppm.

O maior erro obtido, entre as injeções da maior concentração, pode ter sido ocasionado devido ao início do desvio da faixa de linearidade dinâmica, pois a relação linear simples só é válida em um determinado intervalo de massa ou concentração da espécie medida e, ainda que as causas para a perda da linearidade sejam características de cada técnica, este é um fenômeno que pode ocorrer em qualquer conjunto de dados (RIBANI et al., 2004).

Quando analisou-se a precisão instrumental da área obtida de decahidronaftaleno, variação de 3,30% foi obtida para concentração de 63,20 ppm e inferiores a 3% foram obtidas para as demais concentrações.

A precisão instrumental resultante da injeção dos pontos para o desenvolvimento da curva de calibração pode ser visualizada na Figura 22 onde CV IS corresponde ao coeficiente de variação da relação da área analito pela área padrão interno e CV DHM o coeficiente de variação da área obtida para o decahidronaftaleno para cada concentração de interesse.

Figura 22 - Precisão instrumental obtida na injeção da curva de calibração.



#### 4.3.1.2 Exatidão e Precisão

A exatidão representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro. Está sempre considerada dentro de certos limites, a um dado nível de confiança, ou seja, aparece sempre associada a valores de precisão, já que esta representa a dispersão de resultados entre os ensaios independentes (RIBANI et al, 2004).

A exatidão (recuperação) obtida aplicando o efluente sintético à metodologia adotada foi de 86%. Esse valor é aceitável, já que na maioria dos procedimentos analíticos de validação, recuperações dentro da faixa de 70 % - 120 % são aceitas (LANÇAS, 2004).

É importante considerar que a eficiência do método varia em função da concentração da substância. Na maioria dos casos, a dispersão dos resultados aumenta com a diminuição da concentração e a recuperação pode diferir substancialmente a altas e baixas concentrações (RIBANI et al, 2004).

Na Tabela 8, pode-se perceber que a recuperação do método variou com a concentração do efluente sintético, porém, nota-se que, essa variação é decorrente de erros sistemáticos, pois a perda de decahidronaftaleno foi praticamente a mesma nas três concentrações aplicadas.

Segundo Lanças (2004), erros sistemáticos típicos na exatidão de resultados analíticos provêm de equipamentos não calibrados, baixa recuperação na extração, medidas volumétricas incorretas, seringas contaminadas, etc.

Tabela 8 - Recuperações alcançadas para cada concentração avaliada com a aplicação do método analítico.

<i><b>Massa DHN (g)</b></i>	<i><b>Volume DHN (ml)</b></i>	<i><b>[DHN Teórica] (ppm)</b></i>	<i><b>[DHN Recup] (ppm)</b></i>	<i><b>Perda DHN (ppm)</b></i>	<i><b>% Recuper DHN</b></i>
0,4348	0,5	4348	3331,00	1017,00	76,61
0,8904	1	8904	7940,36	963,64	89,18
1,3129	1,5	13129	12113,10	1015,90	92,26
				<b>Média</b>	998,85
				<b>Desvio Padrão</b>	86,02
				<b>CV (%)</b>	30,49
					8,29
					3,05
					9,64

A metodologia adotada para análise de óleos e graxas presentes em água apresentou boa precisão, encontrando apenas 1,64 % de desvio entre os vários ensaios realizados.

Esse valor é aceitável e encontra-se dentro do intervalo estipulado em literatura. Ribani et al. (2004) afirmam que, normalmente, métodos que quantificam compostos em macro quantidades requerem um coeficiente de variação (CV) de 1 a 2%. Em métodos de análise de traços ou impurezas, são aceitos CV de até 20%, dependendo da complexidade da amostra. Porém, o valor máximo aceitável deve ser definido de acordo com a metodologia empregada, a concentração do analito na amostra, o tipo de matriz e a finalidade do método, não se admitindo valores superiores a 5 % (ANVISA, 2003).

#### 4.3.1.3 Limite de Quantificação (LQ) e Limite de Detecção (LD)

O limite de detecção representa a menor concentração da substância de interesse que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada. Já o limite de quantificação representa a menor concentração da substância em exame que pode ser medida, utilizando um determinado procedimento experimental (RIBANI et al., 2004).

Os limites de detecção e quantificação do decahidronaftaleno foram determinados a partir da elaboração de três curvas de calibração, sendo calculados a partir das Equações 7 e 8, apresentadas no Capítulo 3.

Os coeficientes obtidos pela construção das retas de calibração, podem ser visualizados na Tabela 9, onde os limites de quantificação e detecção fornecidos pela análise foram de 51,62 mg · L<sup>-1</sup> e 17,03 mg · L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Tabela 9 - Coeficientes angulares e lineares das três curvas de calibração elaboradas.

	<i>Curva 1</i>	<i>Curva 2</i>	<i>Curva 3</i>	<i>Média</i>	<i>DP</i>
<b>Coef. Angular</b>	0,0023	0,0023	0,0023	0,0023	0
<b>Coef. Linear</b>	0,0273	0,051	0,0379	0,038733	0,011872

## 4.4 ENSAIOS ADSORTIVOS

### 4.4.1 Cinética de Adsorção

Através do ensaio cinético podemos determinar o tempo de equilíbrio do processo adsorptivo, o qual ocorre quando não há mais variação da quantidade de decahidronaftaleno adsorvido pela biomassa com o decorrer do tempo.

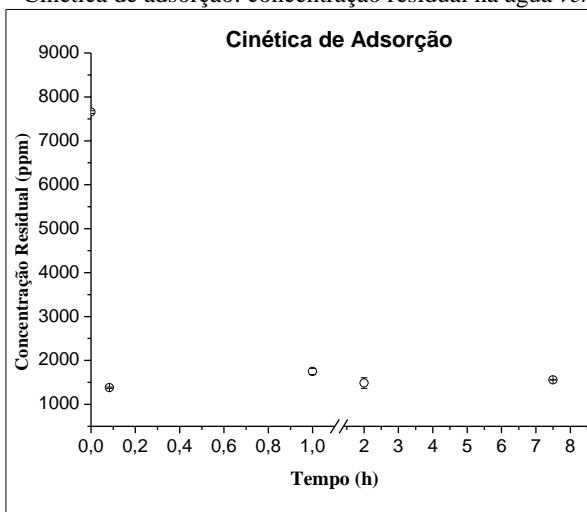
O tempo de equilíbrio é um parâmetro relevante a ser obtido, pois determina a velocidade de adsorção, fator importante a ser analisado em um processo de tratamento de efluentes aquosos, em um derramamento ou vazamento acidental.

A cinética para adsorção da decalina pelo bagaço da cana-de-açúcar foi desenvolvida com a dispersão oleosa sintética produzida conforme item 3.2 do Capítulo 3, de concentração igual a  $8900 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Objetivou-se utilizar um efluente sintético concentrado para simular uma situação extrema de contaminação e possibilitar, ao final do contato entre adsorvente e adsorbato, a quantificação do óleo residual. Outros autores também estudaram a adsorção de óleos e graxas através da simulação de efluentes com elevadas concentrações de hidrocarbonetos. Syed et al. (2011) simularam o efluente sintético de concentração igual a  $50000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  utilizando gasolina e diesel para simular dois tipos diferentes de água oleosa e Gammoun et al. (2007) simularam três efluentes sintéticos utilizando óleo de motor usado, óleo comercial e uma mistura de hexano, iso-octano e tolueno, de concentrações iguais a  $15000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $11000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $130000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectivamente. Todos os experimentos também foram avaliados para óleos dispersos em água e os hidrocarbonetos utilizados pelos autores possuem densidades próximas ao utilizado neste trabalho.

A cinética de adsorção obtida utilizando 0,5 g de bioadsorvente (contendo as duas granulometrias estudadas), pH igual a 6, 120 rpm de agitação, temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$  e concentração inicial de 8900 ppm pode ser visualizada na Figura 23.

Figura 23 - Cinética de adsorção: concentração residual na água *versus* tempo.



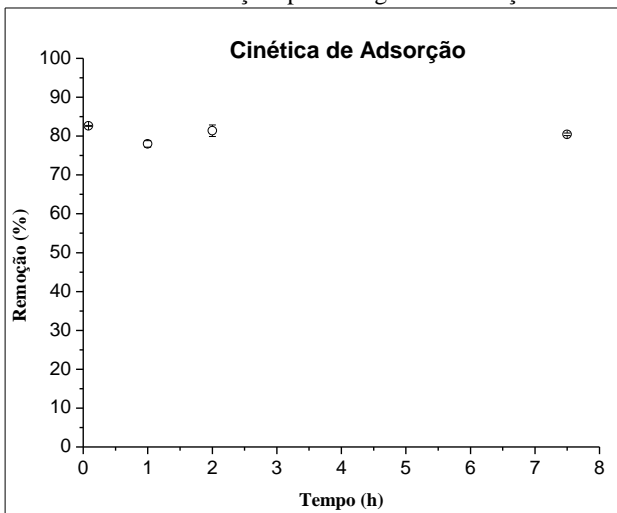
Na Figura 23 pode-se observar a variação da concentração do óleo residual na água com o tempo de 0,08, 1, 2 e 7,5 horas de adsorção. Analisou-se também, a concentração da fase aquosa após 14 horas de contato com o bioadsorvente, obtendo uma concentração de 1573,61 ppm e portanto, garantindo a permanência no equilíbrio.

Observa-se através da Figura 23 que o processo de adsorção de óleos e graxas pelo bagaço da cana-de-açúcar é quase instantâneo, alcançando o equilíbrio em apenas 0,08 h, correspondendo a 5 min de contato entre o bioadsorvente e a água oleosa. Mesmo comportamento foi obtido por Brandão et al. (2010), os quais avaliaram, à temperatura ambiente, o comportamento do bagaço da cana em contato com gasolina, obtendo 85% de redução no volume inicial da gasolina nos primeiros 5 min, para uma proporção de 3,75 ml de gasolina/ g de bagaço.

As cinéticas rápidas são importantes na prática porque facilitam a implementação do processo, tanto a nível técnico como econômico, podendo-se usar reatores de pequeno volume para tratamento (VILAR, 2006) ou então obter uma rápida contenção quando utilizado em acidentes com derramamento de óleo. Segundo Vilar (2006), este comportamento é típico de um processo de bioadsorção envolvendo forças de ligações fracas entre a biomassa e o analito, promovendo uma adsorção física.

Na Figura 24 pode-se visualizar que, quando a cinética foi avaliada em relação à porcentagem de remoção, alcançou-se mais de 80% de remoção nos primeiros 5 min, utilizando a proporção de 2 ml de hidrocarboneto por g de adsorvente.

Figura 24 - Cinética de adsorção: porcentagem de remoção *versus* tempo.



Após a determinação da cinética de adsorção, variaram-se parâmetros que pudessem afetar a eficiência do adsorvente. Utilizou-se o tempo de 1 h considerando este como o tempo ideal para garantir a obtenção do equilíbrio.

#### 4.4.2 Influência dos Parâmetros Experimentais

Para o estudo da influência dos parâmetros experimentais no processo de adsorção, escolheu-se avaliar o pH da fase aquosa, a temperatura do processo e a granulometria da partícula de bioadsorvente, pois variações nestes parâmetros foram observadas por autores como Ibrahim et al. (2009) que estudaram a remoção de óleos alimentares e minerais emulsionados utilizando palha de cevada e Haussard et al. (2003) que determinaram a separação de hidrocarbonetos e lipídeos da água utilizando casca de *Pinus pinaster* tratada.

Santos et al. (2007) avaliaram o desempenho de diferentes biomassas (bagaço da cana-de-açúcar, mesocarpo de coco, serragem de madeira e sabugo de milho) na adsorção de hidrocarbonetos leves em



efluentes aquosos, realizando um planejamento experimental para análise da significância estatística de variáveis como a concentração inicial do hidrocarboneto em água, quantidade de biomassa utilizada, rotação do sistema de agitação e pré-tratamento dos adsorventes. As variáveis rotação e pré-tratamento não apresentaram influência significativa na capacidade de adsorção.

Os resultados obtidos são apresentados a seguir, onde as análises estatísticas foram realizadas a partir dos dados experimentais utilizando o software Statística® versão 8.0.

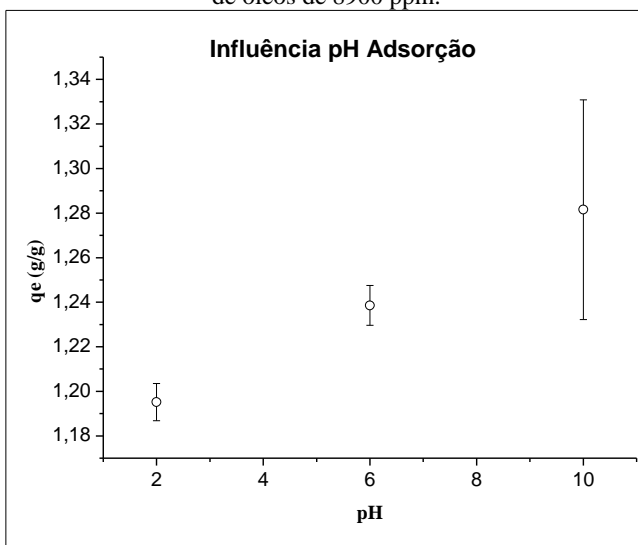
#### 4.4.2.1 pH

De acordo com Ibrahim (2010), o pH da solução é um importante parâmetro a ser avaliado no processo de adsorção devido a sua influência nas propriedades da superfície do adsorvente fornecendo modificações na capacidade de adsorção do adsorbato pelo material utilizado.

Realizou-se a determinação da influência do pH conforme item 3.4.2.1 do Capítulo 3. Utilizando 1 h como tempo ideal, temperatura de 25°C, 0,5 g de bioadsorvente (com granulometria de 600 e 710  $\mu\text{m}$ ) e 120 rpm de agitação, avaliou-se 3 diferentes pH's: 2, 6 e 10.

O resultado obtido pode ser visualizado na Figura 25, a qual relaciona a capacidade de adsorção do bioadsorvente (g de decahidronaftaleno (DHN) por g de bagaço de cana-de-açúcar) com a variação do pH da dispersão aquosa.

Figura 25 - Influência do pH no processo de adsorção. Avaliação à temperatura de 25°C, utilizando 0,5 g de bagaço, 120 rpm de agitação e concentração inicial de óleos de 8900 ppm.



Pode-se observar ao visualizar a Figura 25, que o aumento do pH do efluente sintético aumentou a capacidade de adsorção do hidrocarboneto pelo adsorvente. Em pH igual a 2 o bagaço de cana apresentou capacidade de adsorção de 1,20 g de decahidronaftaleno/g de bagaço e em pH igual a 10 essa capacidade aumentou, aproximadamente, 5%, apresentando capacidade de retenção de 1,28 g de decahidronaftaleno/g de bioadsorvente. Os dados obtidos com a variação do pH estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10- Resultados obtidos com a variação do pH no processo de adsorção.

<i>pH</i>	<i>qe (g/g)</i>	<i>Desvio Padrão</i>	<i>% Remoção</i>
2	1,20	0,008	75,75
6	1,24	0,009	78,00
10	1,28	0,049	80,32

Para sabermos se a diferença encontrada entre a capacidade de adsorção, avaliada em 3 pH's distintos, é significativa, realizou-se a análise de variância (ANOVA) utilizando intervalo de confiança de 95%

e nível de significância de 5% ( $p = 0,05$ ). Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 11.

Tabela 11 - Avaliação da influência do pH sobre a capacidade de adsorção através da análise ANOVA.

<i>Efeito</i>	<i>Soma dos Quadrados</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>Média Quadrática</i>	<i>Teste F</i>	<i>P</i>
<b>Intercepção</b>	9,202146	1	9,202146	10689,76	$2 \cdot 10^{-6}$
<b>pH</b>	0,007459	2	0,003730	4,33	$1,3 \cdot 10^{-1}$
<b>Erro</b>	0,002583	3	0,000861		

Percebe-se, através da Tabela 11, que apesar de se obter diferentes capacidades de adsorção quando o bagaço foi submetido às variações de pH da dispersão oleosa, estas não resultaram em uma diferença significativa, pois a análise de variância apresentou a probabilidade  $p$  superior ao nível de significância adotado ( $0,13 > 0,05$ ) e valor de  $F_{\text{calculado}}$  menor que  $F_{\text{tabelado}}$  ( $4,33 < 9,55$ ).

Portanto, através da análise estatística garante-se que, o bagaço da cana mantém sua eficiência de remoção para qualquer valor do pH da fase aquosa, importante característica do material, pois acarreta redução de custos, aumenta a velocidade do tratamento e permite sua aplicação a qualquer efluente aquoso visando à redução do teor de óleos e graxas.

A legislação do CONAMA (2005) estabelece, para a descarga de efluentes, pH situado entre 5 e 9, por isso, o pH 6 foi escolhido para a realização dos outros ensaios, pois além de representar o intervalo estabelecido pela legislação é o pH da dispersão sem necessitar de nenhum ajuste.

#### 4.4.2.2 Temperatura

Para avaliação da influência da Temperatura na capacidade de adsorção do hidrocarboneto pelo adsorvente proposto, seguiu-se o procedimento descrito no item 3.4.2.2 do Capítulo 3, utilizando tempo de 1 hora, pré-determinado no ensaio cinético.

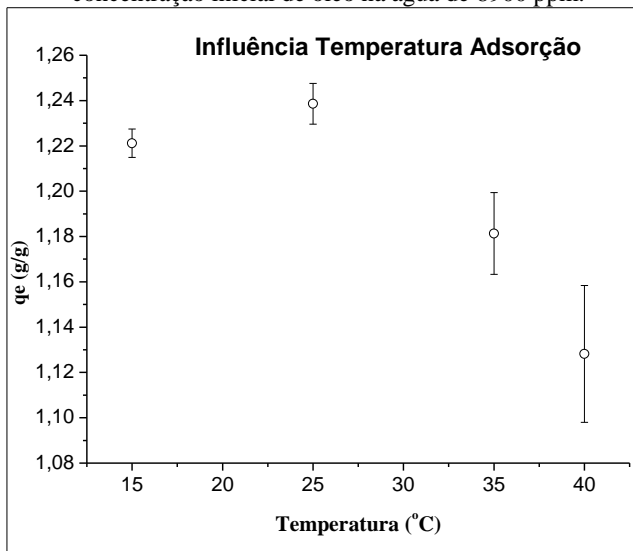
O intervalo de Temperatura escolhido para estudo foi baseado na Legislação do CONAMA, Resolução 357 de 2005, a qual estabelece limite de 40°C para lançamento de efluentes em corpos d'água. Temperatura inferior à temperatura ambiente (25°C) foi avaliada para verificar se o comportamento da adsorção era mantido e predizer possíveis aplicações do bioadsorvente em baixas temperaturas.

A influência da temperatura depende do bioadsorvente utilizado. Haussard et al. (2003) ao estudarem a adsorção de hidrocarbonetos utilizando casca de *Pinus pinaster*, observaram que o aumento da temperatura favoreceu a remoção do contaminante. Já Schneider (2008) estudou a adsorção de fenol com carvão ativo feito de endocarpo de coco e encontrou que a capacidade de adsorção do material estudado é inversamente proporcional a temperatura.

Os resultados obtidos pelo ensaio experimental podem ser visualizados na Figura 26.

Figura 26 – Avaliação da influência da temperatura no processo de adsorção.

Ensaio realizado com 0,5 g de biomassa, 120 rpm de agitação, pH 6 e concentração inicial de óleo na água de 8900 ppm.



Ao avaliar a Figura 26, percebe-se que, a partir de 25°C, a capacidade de adsorção do bioadsorvente ( $q_e$ ), é inversamente proporcional à temperatura, onde um aumento desta proporciona uma diminuição na quantidade de hidrocarboneto adsorvido e consequentemente redução da eficiência de remoção, caracterizando assim, a adsorção utilizando o bagaço da cana-de-açúcar como um processo exotérmico.

Através da Tabela 12, pode-se verificar que melhores resultados foram obtidos a 25°C, apresentando capacidade de adsorção de 1,24 g de hidrocarboneto por g de bioadsorvente, nas condições determinadas. Ao

analisar a temperatura de 40 °C, percebe-se que a capacidade de adsorção do material diminui aproximadamente, 6,6%, apresentando capacidade de adsorção de 1,13 g de hidrocarboneto por g de bioadsorvente. A capacidade de adsorção obtida a 35°C foi próxima à encontrada a 25°C, bem como a 15°C, indicando pouco efeito da temperatura na adsorção quando o sistema (bioadsorvente e o efluente oleoso) foi submetido a uma pequena faixa de variação. Melhores desempenhos do material a 25°C são preferidos, pois assim, otimiza-se a sua aplicação em processos industriais.

Tabela 12 - Resultados obtidos com a variação da temperatura no processo de adsorção.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>% Remoção</i>	<i>qe (g/g)</i>	<i>DP</i>
40	71,39	1,13	0,030
35	74,63	1,18	0,018
25	78,00	1,24	0,009
15	77,23	1,22	0,006

Efeito semelhante foi obtido por Ibrahim (2010), o qual avaliando a adsorção de óleo de canola em água utilizando a palha de cevada modificada, percebeu que a capacidade de adsorção encontrada para a temperatura de 23°C e 33°C foi praticamente a mesma, confirmando a pouca influência da temperatura em pequenos ranges de variação.

Os resultados obtidos com a variação da temperatura no processo de adsorção mostram diferenças significativas entre si, fato comprovado pela análise estatística ANOVA, a qual pode ser visualizada na Tabela 13.

Tabela 13 - Avaliação da influência da temperatura sobre a capacidade de adsorção através da análise ANOVA.

<i>Efeito</i>	<i>Soma dos Quadrados</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>Média Quadrática</i>	<i>Teste F</i>	<i>p</i>
<b>Intercepção</b>	11,37314	1	11,37314	33546,81	$5,330 \cdot 10^{-9}$
<b>Temperatura</b>	0,01440	3	0,00480	14,16	$1,34 \cdot 10^{-2}$
<b>Erro</b>	0,00136	4	0,00034		

A partir da Tabela 13, pode-se perceber que, o nível de significância obtido (p) foi menor que o estipulado ( $0,013 < 0,05$ ) além

do valor  $F_{\text{calculado}}$  ser maior que o  $F_{\text{tabelado}}$  ( $14,16 > 6,59$ ), validando assim, a hipótese alternativa e rejeitando a hipótese nula.

Após a análise ANOVA, um teste de Tukey foi realizado com os dados experimentais e é apresentado na Tabela 14, onde se pode perceber que, a capacidade de adsorção do bagaço da cana-de-açúcar a 25°C não apresenta diferença significativa quando comparada a 15°C, mostrando resultados semelhantes. Porém, estes são diferentes dos resultados obtidos com a avaliação da capacidade de adsorção a temperatura de 40°C. A variação observada para a temperatura de 35°C foi ampla, se confundindo com as variações observadas para as demais temperaturas.

Tabela 14 - Teste de Tukey para um nível de significância de 5%.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>qe médio (g/g)</i>	<i>1</i>	<i>2</i>
40	1,128227		****
35	1,181325	****	****
15	1,221184	****	
25	1,238572	****	

Então, a partir da realização do teste de Tukey, pode-se confirmar o explicado anteriormente que, pequenos ranges de temperatura não afetam a capacidade de adsorção do bioadsorvente proposto. Entretanto, maiores variações deste parâmetro influenciam a eficiência de remoção do óleo da fase aquosa e, conseqüentemente, a capacidade de bioadsorção.

Outros resultados foram obtidos por Haussard et al (2003), quando estudaram a separação de hidrocarbonetos e lipídios da água utilizando casca de *Pinus pinaster* tratada. Os autores afirmam que a viscosidade dos hidrocarbonetos possui forte relação com a temperatura, onde, o aumento desta, torna o composto mais “fluido” e, por isso, a acessibilidade das moléculas nos poros do bioadsorvente é facilitada, permitindo uma penetração mais profunda do óleo no material e aumentando portanto, a capacidade de adsorção.

Porém, quando se avalia o gradiente de temperatura no processo de adsorção, devem-se levar em consideração dois conceitos que podem estar governando a remoção do adsorbato da fase aquosa: tensão superficial sólido-fluido e as forças de adesão (ligações entre as moléculas e a superfície do sólido) e de coesão (ligações entre moléculas do próprio fluido).

O aumento da temperatura do processo acarreta o aumento da energia cinética das moléculas, diminuindo a tensão superficial sólido-

líquido e, portanto, aumentando o contato entre o adsorvente e o adsorbato. Porém, se a temperatura for muito elevada, a vibração das moléculas será tanta que a ligação estabelecida pela adsorção se rompe, acarretando, então, uma diminuição na retenção do poluente em questão.

Segundo Rajakovic-Ognjanovic et al. (2008) a adsorção é um processo dinâmico caracterizado pelo equilíbrio da adsorção e dessorção. As moléculas do adsorbato estão em constante movimento na fase fluida as quais, quando se encontram próximas do adsorvente, entram em contato com o sólido e ligam-se com a superfície deste. Com o aumento da temperatura, o movimento das moléculas aumenta, aumentando também a interação entre o sólido e as moléculas do adsorbato. Porém, como o movimento das moléculas ligadas na superfície do material é mais intenso, a possibilidade das moléculas do analito permanecerem em contato com a superfície do adsorbato diminui, reduzindo também a adsorção.

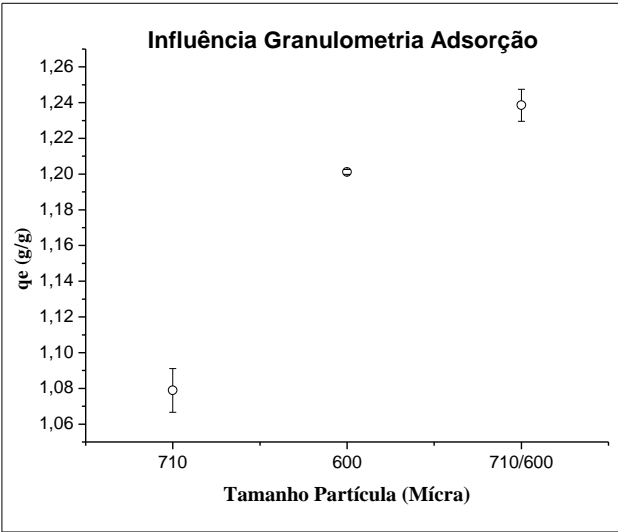
Com a avaliação da temperatura na adsorção de óleos e graxas utilizando o bagaço da cana-de-açúcar, foi possível confirmar que o processo é caracterizado pela adsorção física, fato também observado devido à cinética de adsorção ser muito rápida.

A adsorção física representa o fenômeno da maioria dos processos de separação. Este princípio também é observado na adsorção de hidrocarbonetos, onde, por não ocorrer à transferência de elétrons entre o sorbato e a superfície e nem a dissociação das espécies adsorvidas, o processo torna-se unicamente representado pelo fenômeno de adsorção física. Os modelos de adsorção física dependem fundamentalmente da temperatura, e em geral, a elevação de temperatura provoca diminuição da capacidade de adsorção, devido ao aumento de entropia na camada do adsorvente, ocasionado pela dessorção do sorbato (NASSAR E MAGDY, 1997 *apud* SCHWANKE, 2003).

#### 4.4.2.3 Granulometria

A determinação da influência do tamanho da partícula do bioadsorvente foi realizada conforme item 3.4.2.3 do capítulo 3 utilizando 1 hora como tempo de equilíbrio. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Figura 27.

Figura 27 - Influência da granulometria do bioadsorvente na adsorção de óleos e graxas. Ensaio realizado a 25°C, pH 6, 120 rpm de agitação, concentração inicial de óleo de 8900 ppm e 0,5 g de bagaço de cana.



Através da Figura 27, pode-se visualizar que o maior tamanho de partícula, forneceu menor capacidade de adsorção. A partícula de 710  $\mu\text{m}$  adsorveu nas condições determinadas, apenas 1,08 g de decahidronaftaleno por g de bioadsorvente, frente à adsorção de 1,24 g de hidrocarboneto por g de bagaço quando se utilizou a mistura das duas granulometrias (representado na Figura 27 como 710/600  $\mu\text{m}$ ), correspondendo uma remoção de, 68,38% e 78%, respectivamente, como se pode observar na Tabela 15.

Tabela 15 - Resultados obtidos com a variação da granulometria do bagaço da cana no processo de adsorção.

<i>Granulometria (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	<i>% Remoção</i>	<i>qe (g/g)</i>	<i>Desvio Padrão</i>
710	68,38	1,08	0,012
600	75,63	1,20	0,001
600 e 710 (mistura)	78,00	1,24	0,009

A diferença na capacidade de adsorção com a variação da granulometria do bioadsorvente foi confirmada através da análise



estatística ANOVA (Tabela 16) utilizando intervalo de confiança de 95% e nível de significância de 5%.

Tabela 16 - Avaliação da influência da granulometria do bioadsorvente no processo de adsorção utilizando análise estatística ANOVA.

<i>Efeito</i>	<i>Soma dos Quadrados</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>Média Quadrática</i>	<i>Teste F</i>	<i>p</i>
<b>Intercepção</b>	8,253828	1	8,253828	107338,5	$6 \cdot 10^{-7}$
<b>Granulometria</b>	0,027914	2	0,013957	181,5	$7,4 \cdot 10^{-4}$
<b>Erro</b>	0,000231	3	0,000077		

Através da Tabela 16 percebe-se que há diferença significativa entre os resultados experimentais obtidos com a variação do tamanho da partícula do bioadsorvente, pois o nível de significância encontrado ( $p$ ) foi menor que o estabelecido ( $0,00074 < 0,05$ ) e o valor obtido através do Teste F foi muito maior que o valor de F tabelado ( $181,5 > 9,55$ ), descartando, portanto a hipótese nula. Desta forma, necessita-se saber, quais granulometrias se diferenciam e quais mais contribuem para o efeito desejado.

Assim, o teste de Tukey foi realizado e pode ser visualizado na Tabela 17, onde se pode verificar que cada tamanho de partícula do bioadsorvente possui uma capacidade de adsorção média diferente e a que produz maior adsorção é a mistura dos dois tamanhos, seguido da partícula de 600  $\mu\text{m}$  e 710  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

Tabela 17 - Teste de Tukey para um nível de significância de 5%.

<i>Granulometria</i>	<i>Qe médio (g/g)</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
710 $\mu\text{m}$	1,078860	****		
600 $\mu\text{m}$	1,201196		****	
Mistura	1,238572			****

A capacidade de adsorção dependerá da acessibilidade das moléculas orgânicas à superfície do adsorvente, que depende do tamanho das moléculas (CASTILLA, 2004), suas propriedades e tamanho de poros do material utilizado para adsorção.

De acordo com Wei et al. (2003) quando o composto a ser removido corresponde a óleos e graxas, deve-se levar em consideração a sua viscosidade, já que a adsorção é dificultada pelo contato de um adsorbato viscoso com uma partícula com elevada área superficial. Os autores analisaram a adsorção de óleos em polipropileno e observaram que a viscosidade do óleo afetou significativamente a penetração deste para o poro do material adsorvente.

Na determinação da área superficial (item 4.2.5) verificou-se que, a partícula de 710  $\mu\text{m}$  é mais porosa, apresentando maior valor de área superficial disponível.

Maior área superficial corresponde aos poros compostos por fissuras e pequenas reentrâncias, por isso, ao avaliar a capacidade de adsorção do hidrocarboneto pela partícula de 710  $\mu\text{m}$ , a eficiência de adsorção diminuiu, visto que o decahidronaftaleno apresenta viscosidade considerável, 2,05 vezes maior que a da água, que possui viscosidade de 0,891 cp a 25°C. Assim, é mais fácil a adsorção da sua molécula na partícula de poros maiores (600  $\mu\text{m}$  com menor área superficial) que na partícula de poros menores (710  $\mu\text{m}$ ) com maior área superficial.

Portanto, os resultados obtidos com a avaliação da influência da granulometria confirmam a possibilidade do bagaço da cana-de-açúcar ser recolhido como resíduo industrial e utilizado em sua forma integral, sem necessidade de classificação das suas partículas para utilização como bioadsorvente, diminuindo assim, tempo e custos do processo para a preparação do material.

#### **4.4.3. Isoterma de Adsorção**

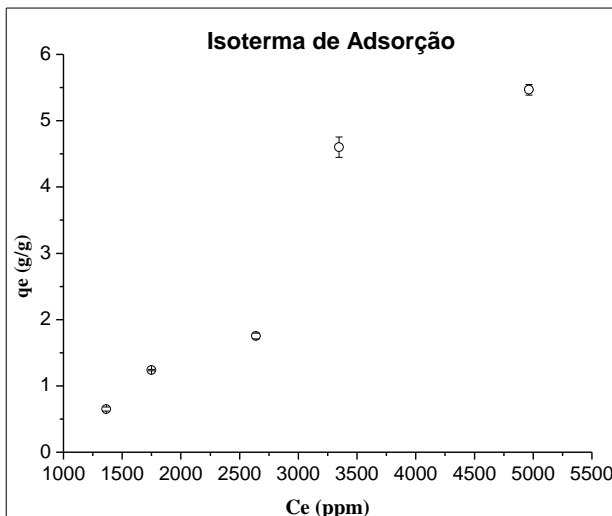
Quando uma quantidade de adsorvente é colocada em contato com um fluido contendo o adsorbato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja atingido. Dados de equilíbrio obtidos experimentalmente são normalmente apresentados na forma de isotermas, que são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio da fase adsorvida com a concentração da fase fluida, a uma temperatura fixa (CURBELO, 2002).

É importante o desenvolvimento da isoterma de adsorção, pois a partir da curva obtida podem-se identificar várias informações sobre o processo adsorptivo, como por exemplo, de que forma ocorre a remoção do adsorbato, se a purificação desejada pode ser obtida e qual a máxima capacidade do adsorvente em remover o poluente desejado.

A isoterma de adsorção foi realizada com as melhores condições encontradas através do ensaio cinético e da determinação dos parâmetros que influenciam a eficiência do bioadsorvente. O experimento foi desenvolvido conforme descrito no item 3.4.3 do Capítulo 3, utilizando tempo de agitação de 1 h, mesma concentração da dispersão oleosa e com diferentes massas de bioadsorvente.

A isoterma experimental obtida pode ser visualizada na Figura 28, a qual relaciona a concentração de equilíbrio do adsorbato no adsorvente ( $q_e$ ) e na solução ( $C_e$ ), a temperatura de 25°C.

Figura 28 - Isoterma de adsorção experimental.



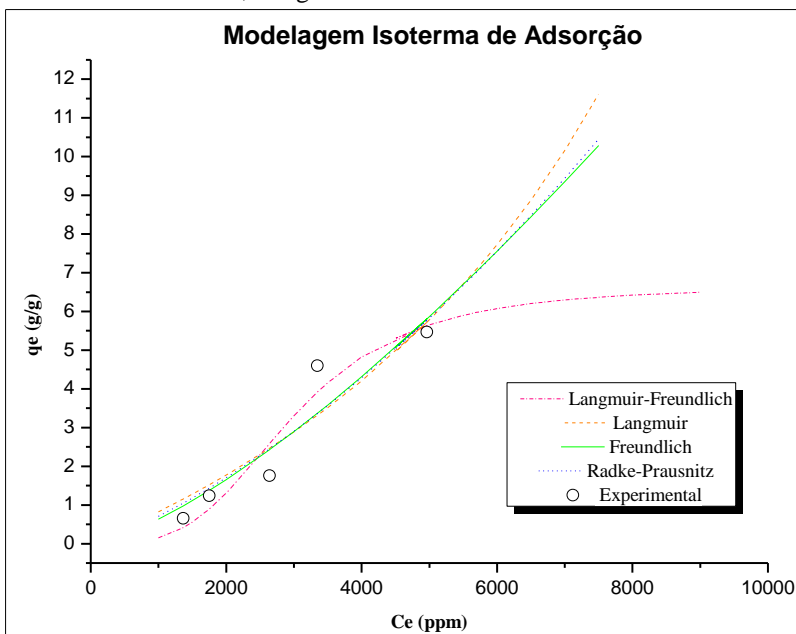
A correlação das diferentes massas de adsorvente utilizadas e os resultados obtidos podem ser verificados na Tabela 18.

Tabela 18 - Correlação da massa de bioadsorvente utilizado e os resultados obtidos com o desenvolvimento da isoterma de adsorção.

<i>Massa Bioadsorvente (g)</i>	<i><math>q_e</math> (g/g)</i>	<i><math>C_e</math> (ppm)</i>	<i>Desvio Padrão</i>
0,05	5,47	4963,55	0,081
0,10	4,60	3347,06	0,153
0,30	1,75	2639,68	0,043
0,50	1,24	1749,41	0,009
1,00	0,65	1364,65	0,029

Para determinação dos parâmetros de ajuste da isoterma experimental, foram utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz. Os parâmetros de ajuste dos modelos foram determinados a partir dos dados experimentais utilizando o Software Statística® versão 8.0. A Figura 29 relaciona os pontos experimentais com os modelos preditos, citados anteriormente.

Figura 29 - Isoterma de adsorção experimental e os modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz.



A partir da Figura 29 pode-se perceber que o melhor ajuste dos pontos experimentais foi obtido com o modelo de Langmuir-Freundlich, confirmado, além do ajuste visual dos pontos experimentais à curva, pelo coeficiente de correlação linear obtido para o modelo, que foi de 0,927, como pode ser visualizado na Tabela 19. Os modelos de Langmuir, Freundlich e Radke-Prausnitz forneceram coeficientes de correlação menores que 0,90, não fornecendo, portanto, um bom ajuste dos dados experimentais e por isso, não representando com veracidade o experimento.

O melhor ajuste do modelo de Langmuir-Freundlich aos dados experimentais era esperado, pois este modelo considera a heterogeneidade do sólido, característica antes observada com a análise da biomassa pela Microscopia Eletrônica de Varredura (item 4.2.4).

A Tabela 19 mostra os valores obtidos para os diversos parâmetros dos quatro diferentes modelos utilizados.

Tabela 19 - Parâmetros de equilíbrio para os quatro modelos utilizados.

<i>Langmuir-Freundlich</i>		<i>Langmuir</i>		<i>Freundlich</i>		<i>Radke-Prausnitz</i>	
Parâmetros e Valores		Parâmetros e Valores		Parâmetros e Valores		Parâmetros e Valores	
$K_{LF}$	1,18E-12	$K_L$	-6,72E-05	$n_F$	0,72	$K_{RP}$	7,15E-07
$q_{MLF}$	6,65	$q_{ML}$	-11,45	$1/n_F$	1,38	F	-7,17E-07
$n_{LF}$	3,43	R	0,928	$K_F$	4,50E-05	N	0,9998
R	0,963	$R^2$	0,862	R	0,938	R	0,936
$R^2$	0,927			$R^2$	0,881	$R^2$	0,875

A isoterma experimental obtida pode ser classificada de acordo com Brunauer (1940) como sendo do tipo V, a qual é observada quando os efeitos de atração intermolecular são grandes. De acordo com Porpino (2009), esse tipo de isoterma está relacionado a interações muito fracas e sistemas contendo macro e mesoporos.

A partir da Tabela 19 observa-se que a capacidade máxima de adsorção do bagaço da cana-de-açúcar encontrado a partir do modelo que forneceu melhor ajuste, Langmuir-Freundlich, é de 6,65 g de hidrocarboneto por g de bioadsorvente.

O valor da capacidade máxima de adsorção obtido com o uso do bioadsorvente proposto por este trabalho pode ser comparado com os valores apresentados por Brandão et al. (2010) e Morais (2005), os quais estudaram a remoção de hidrocarbonetos a partir da água utilizando o bagaço da cana-de-açúcar e obtiveram valores para capacidade máxima de adsorção muito próximos dos resultados encontrados neste trabalho.

O bagaço da cana-de-açúcar possui melhor desempenho frente a outras biomassas como, por exemplo, o mesocarpo de coco (MORAIS, 2005), a serragem, o sabugo de milho (SANTOS et al., 2007) e o capim amarelo (PASILA, 2004).

Quando comparado com outros adsorventes sintéticos na remoção de hidrocarbonetos presentes em água, como o pó da borracha (AHMAD et al., 2005) e o polipropileno (RENGASAMY et al., 2011), possui menor capacidade de adsorção.

Porém, deve-se levar em consideração que, o bagaço da cana-de-açúcar é proveniente de fonte renovável, é produzido em larga escala em diversas regiões, possui alto poder de retenção, baixo custo de implantação e aquisição (geralmente somente o de transporte) e não

necessita de regeneração após sua utilização, pois a mesma pode ser seca e queimada.

## 5 CONCLUSÕES

Este trabalho visou caracterizar o bagaço da cana-de-açúcar e obter dados experimentais confiáveis para assegurar a eficiência dessa biomassa na remoção de hidrocarbonetos, apresentando-se como uma alternativa para o tratamento de efluentes, derramamentos ou acidentes ambientais.

O tamanho de partícula escolhido para os ensaios experimentais foram 600 e 710  $\mu\text{m}$ . A priori se trabalhou com a mistura das duas granulometrias. Após, estudou-se a influência de cada uma delas no processo de adsorção.

Confirmou-se a estrutura heterogênea e a natureza lignocelulósica do bagaço da cana-de-açúcar, a qual possui um teor de umidade de  $8,10 \pm 1,44$  % (em base úmida) e é composta, na sua maior parte, por carbono e oxigênio, apresentando teores de 42,62% e 48,84%, respectivamente. O valor encontrado para área superficial do bagaço da cana-de-açúcar foi de  $30,79 \pm 0,18$   $\text{m}^2/\text{g}$  para a partícula de 710  $\mu\text{m}$  e de  $26,40 \pm 0,80$   $\text{m}^2/\text{g}$  para a partícula de 600  $\mu\text{m}$ .

A metodologia adotada para análise quantitativa do teor de óleos e graxas apresentou exatidão adequada (86 %), ótima precisão (1,64 %) e linearidade ( $R^2 = 0,9991$ ). O Limite de Quantificação (LQ) e de Detecção (LD) encontrados foram de 51,62  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  e 17,03  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , respectivamente.

O processo de adsorção de óleos e graxas pelo bagaço da cana-de-açúcar é quase instantâneo, alcançando o equilíbrio em apenas 0,08 horas, correspondendo a 5 minutos de contato entre o bioadsorvente e a água oleosa.

A análise do pH da fase aquosa mostrou que o bagaço da cana-de-açúcar mantém sua eficiência de remoção para qualquer valor de pH, não mostrando diferença significativa quando aplicado a pH ácido (1,20 g/g), próximo à neutralidade (1,24 g/g) e em condições básicas (1,28 g/g).

Comportamento adverso foi encontrado quando se avaliou a influência da temperatura no processo de adsorção, onde, um aumento elevado desta, proporciona uma diminuição na quantidade de hidrocarboneto adsorvido e consequentemente redução da eficiência de remoção, caracterizando assim, a adsorção utilizando o bagaço da cana-de-açúcar como um processo exotérmico.

Melhores resultados foram encontrados a temperatura ambiente de 25°C.

Com a avaliação da influência da granulometria do material, melhores resultados foram obtidos com a mistura das duas granulometrias, seguido da partícula de 600  $\mu\text{m}$  e após a de 710  $\mu\text{m}$ .

Ensaio de equilíbrio foi realizado e os modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz foram utilizados para a determinação dos parâmetros de ajuste da isoterma experimental. O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Langmuir-Freundlich, com um  $R^2$  de 0,927.

A máxima capacidade de adsorção do bagaço da cana-de-açúcar estimada foi de 6,65 g de hidrocarboneto por g de bioadsorvente, capacidade elevada frente a outras biomassas apresentadas pela literatura.

Portanto, pode-se dizer que o bioadsorvente proposto apresenta grande potencial de aplicação, pois, além de apresentar alta capacidade de retenção de óleos e graxas, fornece uma solução sustentável a dois grandes problemas industriais: o resíduo sólido gerado pelo cultivo da cana-de-açúcar ou pelas indústrias que processam a planta e a contaminação de águas contaminadas geradas na indústria do petróleo.

## 5.1 SUGESTÕES FUTURAS

Como sugestões futuras para o trabalho apresentado, destacam-se:

- Utilizar efluente real para análise da eficiência do bagaço da cana-de-açúcar;
- Avaliar seu potencial de aplicação na água produzida, com menor teor de óleos e graxas;
- Estudar possíveis modificações da estrutura do material para aumentar seu poder de retenção de hidrocarbonetos;
- Avaliar os parâmetros termodinâmicos do processo;
- Realizar ensaios de dessorção, com alteração da pressão e temperatura;
- Avaliar a aplicação do bioadsorvente em coluna.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR – 14929. Madeira- Determinação do Teor de Umidade em Cavacos – Método por Secagem em Estufa. Brasil, 2003.

\_\_\_\_\_. NBR – 14063.Óleos e Graxas- Processos de Tratamento em Efluentes de Mineração. Brasil, 1998.

AHMAD, A.L. et al. Adsorption Of Residual Oil From Palm Oil Mill Effluent Using Rubber Powder. **Brazilian Journal of Chemical Engeneering**, n. 03, p. 371–379, 2005.

AL-DEGS, Y. et al. Effect of Carbon Surface Chemistry on the Removal of Reactive Dyes from Textile Effluent. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.

ANNUNCIADO,T.R, SYDENSTRICKER T.H.D, AMICO S.C. Experimental Investigation of Various Vegetable Fibers as Sorbent Materials for Oil Spills. **Marine Pollution Bulletin**, n. 50, p. 1340–1346, 2005.

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DA VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução: Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos, n.899, de 29/05/2003, Brasília, 2003.

AYYAPPAN et al. Removal of Pb (II) from aqueous solution using carbon derived from agricultural wastes. **Process Biochemistry**, n. 40, p. 1293–1299, 2005.

APHA, AWWA, WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 19 th ed. Washington, D. C.: Americam Public Health Association, 1995.

BAPTISTA, J. A.N., WALLNER-KERSANACH, M., PATCHINEELAM, S.M.(Organizadores). **Poluição Marinha**. Rio de Janeiro: Interciência, 2008.

BARCZA, M.V. Petróleo. **Apostila da Disciplina de Processos Químicos Industriais**. Lorena, Escola de Engenharia de Lorena, 2012.

BARROS NETO, B; SCARMINIO, I.S; BRUNS, R.E. **Como Fazer Experimentos**. Porto Alegre: Bookman, 2010.

BILBA, K;OUENSANGA, A. Fourier transform infrared spectroscopic study degradation of sugar cane bagasse of thermal degradation of sugar cane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, n. 38, p. 61-73, 1996.

BRANDÃO, P. C. Avaliação do Uso do Bagaço de Cana como Adsorvente para a Remoção de Contaminantes, Derivados do Petróleo, de Efluentes. **Dissertação de Mestrado**. Uberlândia. Universidade Federal de Uberlândia, 2006.

BRANDÃO et al. Removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, n.175, p.1106–1112, 2010.

BRÁS, I. P. L. Utilização de casca de pinheiro como adsorvente para remoção de pentaclorofenol de águas contaminadas. **Tese de Doutorado**. Porto. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2005.

BRASIL. Lei n.9.966, de 28/04/2000. Dispõe sobre a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional e dá outras providências. Brasília, 2000.

\_\_\_\_\_. Decreto n.7.404, de 23/12/2010. Regulamenta a Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, cria o Comitê Interministerial da Política Nacional de Resíduos Sólidos e o Comitê Orientador para a Implantação dos Sistemas de Logística Reversa, e dá outras providências. Brasília, 2010.

BRASKEM. **A Cana-de-açúcar**. Disponível em: <  
<http://www.braskem.com.br/plasticoverde/canaacucar.html>> . Acesso em: 14 abr. 2012.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, p. 309-319, 1938.

BRUNAUER, S. et al. On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 62, p. 1723-1732, 1940.

CAMBIELLA, A et al. Treatment of Oil-in-Water Emulsions: Performance of a Sawdust Bed Filter. **Journal of Hazardous Materials**, n. B131, p. 195–199, 2006.

CASTILLA, C.M. Adsorption of Organic Molecules from Aqueous Solutions on Carbon Materials. **Carbon**, n. 42, p. 83–94, 2004.

CASAS, A. L. Tratamento de efluentes industriais utilizando a radiação ionizante de acelerador industrial de elétrons e por adsorção com carvão ativado – estudo comparativo. **Dissertação de Mestrado**. São Paulo. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo, 2004.

CENBIO – Centro Nacional de Referência em Biomassa. **Conceituando Biomassa**. Disponível em: <http://cenbio.iee.usp.br/saibamais/conceituando.htm> . Acesso em: 14 abr. 2012.

CEPETRO – Centro de Estudos de Petróleo. **Petróleo**. Disponível em: [http://www.cepetro.unicamp.br/petroleo/index\\_petroleo.html](http://www.cepetro.unicamp.br/petroleo/index_petroleo.html) . Acesso em: 04 abr. 2012.

COONEY, D.O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. USA : Lewis Publishers, 1999.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resoluções do CONAMA: Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, n.357, de 17/03/2005, Brasília, 2005.

\_\_\_\_\_. Resoluções do CONAMA: Dispõe sobre as definições, as responsabilidades, os critérios básicos e as diretrizes gerais para uso e implementação da Avaliação de Impacto Ambiental, n.001, de 26/01/1986, Brasília, 1986.

CTC – Centro de Tecnologia Canaveira. **Análise Elementar do Bagaço**. Disponível em:

<[http://www.ctcanaveira.com.br/index.php?option=com\\_content&view=article&id=373&Itemid=1328](http://www.ctcanaveira.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=373&Itemid=1328)> . Acesso em: 10 fev. 2012a.

\_\_\_\_\_. **Bagaço**. Disponível em:<

[http://www.ctcanaveira.com.br/index.php?option=com\\_content&view=article&id=367&Itemid=1323](http://www.ctcanaveira.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=367&Itemid=1323)> . Acesso em: 14 abr. 2012b.

CURBELO, F.D.S. Estudo da Remoção de Óleos em Águas Produzidas na Indústria do Petróleo, por Adsorção em Coluna, Utilizando a Vermiculita Expandida e Hidrofobizada. **Dissertação de Mestrado**. Natal. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2002.

ENGENHO NOVO TECNOLOGIA LTDA. Tratamento de Águas Oleosas nas Indústrias. **Artigo Técnico**. Disponível em:

< <http://www.engenovo.com.br/pt/artigostecnicos/taoind.pdf>> . Acesso em: 11 abr. 2012.

EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 3510c: Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction. p. 1-8, Dezembro, 1996.

EVANGELHO, M.R. et al. Comparação de Metodologias para Óleos e Graxas. **VII Seminário de Química - Petrobrás**, n.VII, p.1–10, 2002.

FIESP - FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Indicadores de Desempenho Ambiental na Indústria**.

Disponível em:

<[http://www.fiesp.com.br/publicacoes/pdf/ambiente/cartilha\\_indic\\_ambiental.pdf](http://www.fiesp.com.br/publicacoes/pdf/ambiente/cartilha_indic_ambiental.pdf)>. Acesso em: 30 mar. 2012.

FILHO, P.A; BADR. O. Biomass resources for energy in North-Eastern Brazil. **Applied Energy** , n. 77, p. 51–67, 2004.

FOUST, A. S. et al. **Princípio das operações unitárias**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

GAMMOUN, A. et al. Separation of Motor Oils, Oily Wastes and Hydrocarbons from Contaminated Water by Sorption on Chrome Shavings. **Journal of Hazardous Materials**, n. 145, p. 148-153, 2007.

GOMES, D.A.A. Aplicação de Microemulsões na Solubilização de Frações Pesadas de Petróleo. **Dissertação de Mestrado**. Natal. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

GOMIDE, Reynaldo. **Operações Unitárias**. São Paulo: Ed. do Autor, 1988.

GREGG, S.J; SING, K.S.W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. London : Academic Press, 1967.

GUIMARÃES, J.L. et al. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. **Industrial Crops and Products**, n. 30, p. 407–415, 2009.

HAUSSARD, M. *et al.* Separation of hydrocarbons and lipid from water using treated bark. **Water Research**, n. 37, p. 362–374, 2003.

HUSSEIN, M. et al. Oil spill sorption using carbonized pith bagasse 1. Preparation and characterization of carbonized pith bagasse. **J. Anal. Appl Pyrolysis**, n. 82, p. 205–211, 2008.

IMMICH, A. P. S. Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis Utilizando Folhas de Azadirachta indica como Adsorvente. **Dissertação de Mestrado**. Florianópolis. Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

IBRAHIM, S.. et al. Removal of emulsified food and mineral oils from wastewater using surfactant modified barley straw. **Bioresource Technology**, n. 100, p. 5744–5749, 2009.

IBRAHIM, S. et al. Removal of Emulsified Oil from Oily Wastewater Using Agricultural Waste Barley Straw. **Biochemical Engineering Journal**, n. 49, p.78-83, 2010.

LANÇAS, F.M. **Validação de Métodos Cromatográficos de Análise**. São Paulo: Rima, 2004.

\_\_\_\_\_. **Cromatografia em Fase Gasosa**. São Paulo: Acta, 1993.

LUZ, A.D. Aplicação de Processos Adsorptivos na Remoção de Compostos BTX Presentes em Efluentes Petroquímicos. **Dissertação de Mestrado**. Florianópolis. Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

MARIANO, J.B. Impactos Ambientais do Refino de Petróleo. **Dissertação de Mestrado**. Rio de Janeiro. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. **Cana-de-açúcar**. Disponível em: < <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar> > . Acesso em: 14 abr. 2012.

MINISTÉRIO PÚBLICO DO ESTADO DE MINAS GERAIS. **Nota Técnica**. Disponível em: < <http://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=vinhoto%20ou%20vinha%C3%A7a&source=web&cd=8&sqi=2&ved=0CFcQFjAH&url=http%3A%2F%2Fwww.mp.mg.gov.br%2Fportal%2Fpublic%2Finterno%2Farquivo%2Fid%2F11117&ei=1t2JT-a0Foe-8ASdo5XTCQ&usg=AFQjCNFzGL3RrcTLge2upVrq3Za7qAtyPA> > . Acesso em: 14 abr. 2012.

MOLLAH, A.H.; ROBINSON, C.W. Pentachlorophenol Adsorption and Desorption Characteristics of Granular Activated Carbon - I. Isotherms. **Water Research**, v. 30, n. 12, p. 2901-2906, 1996.

MORAIS, V.L.M. Purificação de Efluentes Contaminados com Hidrocarbonetos por Adsorção em Leito Fixo de Biomassa. **Tese de Doutorado**. Campina Grande. Universidade Federal de Campina Grande, 2005.

MORIWAKI, H. et al. Utilization of Silkworm Cocoon Waste as a Sorbent for the Removal of Oil from Water. **Journal of Hazardous Materials**, n. 165, p. 266–270, 2009.

MYERS, D. **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications**. New York: John Wiley & Sons, 1999.

NEIVA, J. **Conheça o Petróleo / Prefácio de Ozires Silva**. 5a ed., Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, 1986.

OKIEL, K. et al. Treatment of oil-water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon. **Egyptian Journal of Petroleum**, n. 20 , p. 9-15, 2011.

PANDEY, A. et al. Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, n. 74 , p. 69-80, 2000.

PASILA, A.. A biological oil adsorption filter. **Marine Pollution Bulletin**, n. 49, p. 1006–1012, 2004.

PETROBRÁS – Petróleo Brasileiro S/A. **Petróleo**. Disponível em: < <http://www.petrobras.com.br/pt/energia-e-tecnologia/fontes-de-energia/petroleo/>> . Acesso em: 04 abr. 2012.

PORPINO, K.K.P. Biossorção de Ferro (II) por Casca de Caranguejo *Ucides Cordatus*. **Dissertação de Mestrado**. João Pessoa. Universidade Federal da Paraíba, 2009.

RAJAKOVIC-OGNJANOVIC V., ALEKSIC G., RAJAKOVIC LJ. Governing Factors for Motor Oil Removal from Water with Different Sorption Materials. **Journal of Hazardous Materials**, n. 154, p. 558–563, 2008.

RASUL, M.G. et al. Physical properties of bagasse. **Fuel**, n.78, p. 905-910, 1999.

RENGASAMY, R.S, DAS, D., KARAN, C.P. Study of Oil Sorption Behavior of Filled and Structured Fiber Assemblies Made from Polypropylene, Kapok and Milkweed Fibers. **Journal of Hazardous Materials**, n. 186, p. 526–532, 2011.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quim. Nova**, n. 5, P. 771-780, 2004.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANTOS, E.G. et al. Desempenho de Biomassas na Adsorção de Hidrocarbonetos Leves em Efluentes Aquosos. **Quim. Nova**, V. 30, n. 2, p.327-331, 2007.

SCHNEIDER, E.L. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. **Dissertação de Mestrado**. Toledo. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008.

SCHWANKE, R.O. Determinação da Difusividade de Hidrocarbonetos Aromáticos em Zeólitas Y por Métodos Cromatográficos. **Dissertação de Mestrado**. Florianópolis. Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

SCHWANZ, T.G. et al. Determinação de Bifenilos Policlorados em Milho Através de Extração em Fase Sólida Seguida de Cromatografia a Gás Acoplada à Espectrometria de Massas. **Química Nova**, v. XY, n. 00, p. 1-6, 2011.

SILVA, V.L.M.M. et al. Utilização do bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2, n. 1, p. 27-32, 2007.

SKOOG, D.A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo: Thomson, 2006.

SYED S. et al. Treatment of Oily Water Using Hydrophobic Nano-Silica. **Chemical Engineering Journal**, doi:10.1016/j.cej.2010.12.006, 2011.

TAKESHITA, E. V. Inchamento de borrachas vulcanizadas sob a ação de solventes orgânicos. **Tese de Doutorado**. Florianópolis. Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

THOMAS, J. E. (Org). **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

VASQUES, A.R. Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo. **Dissertação de Mestrado**. Florianópolis. Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.



VOGEL, A.I.; MENDHAM, J. **Análise química quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

VIERA, R.G.P. et al. Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. **Carbohydrate Polymers**, n. 67, p. 182–189, 2007.

VLAEV, L. et al. Cleanup of Water Polluted with Crude Oil or Diesel Fuel using Rice Husks Ash. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, n. 42, p. 957–964, 2011.

VILAR, V.J.P. Remoção de íões metálicos em solução aquosa por resíduos da indústria de extração de agar. **Tese de Doutorado**. Porto. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2006.

WEI, Q.F. et al. Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oil-spill recovery. **Marine Pollution Bulletin**, n. 46, p. 780–783, 2003.

WIKIPÉDIA. **Cana-de-açúcar**. Disponível em:<  
<http://pt.wikipedia.org/wiki/Cana-de-a%C3%A7%C3%BAcar>> . Acesso em: 14 abr. 2012.